

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ  
“КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ ІМЕНІ ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО”  
ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ ФАКУЛЬТЕТ

Кваліфікаційна наукова  
праця на правах рукопису

**Кух Анжела Аркадіївна**

УДК 541.14:546.824:546.05:628.316.13:661.6:661.8

**ДИСЕРТАЦІЯ**

**Новітній композитний адсорбент-фотокаталізатор на основі титан (IV) оксиду**

161 хімічні технології та інженерія

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

А. А. Кух

<b>підпис</b>	<b>Ініціали та прізвище дисертанта</b>
---------------	--

Науковий керівник Іваненко Ірина Миколаївна, доцент, кандидат хімічних наук,  
доцент кафедри ТНР, В та ЗХТ

**Київ – 2021**

## АНОТАЦІЯ

**Кух А. А. Новітній композитний адсорбент-фотокаталізатор на основі титан (IV) оксиду. – Кваліфікаційна праця на правах рукопису.**

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 161 хімічні технології та інженерія. – Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», Хіміко-технологічний факультет, Київ, 2021.

Дисертація присвячена синтезу та дослідженню чистого титан (IV) оксиду та у складі композитів з активованим вугіллям. Вперше з використанням прекурсору титан (III) сульфату низькотемпературним золь-гель методом без термічної обробки синтезовано фотокаталізатор титан (IV) оксид та адсорбент-фотокаталізатор активоване вугілля –  $\text{TiO}_2$  та проведено їх повну характеристикацію. Розроблено лабораторну методику синтезу з прекурсору титан (III) сульфату фотокаталізатору титан (IV) оксиду та адсорбенту-фотокаталізатору активоване вугілля –  $\text{TiO}_2$  низькотемпературним золь-гель методом без наступної термічної обробки.

Методами електронної мікроскопії визначено форму часточок чистого титан (IV) оксиду та характер розподілу часточок  $\text{TiO}_2$  на поверхні активованого вугілля у синтезованих композитах.

Методом рентгенофазового та рентгеноструктурного аналізу встановлено, що при синтезі  $\text{TiO}_2$  з прекурсору титан (III) сульфату осадженням утворюється виключно аморфна фаза; при його гідролізі формується структура, що складається з брукіту, рутилу та аморфного  $\text{TiO}_2$ ; і лише низькотемпературний гідроліз у присутності допанта фториду калію призводить до утворення чистої модифікації анатаз.

Методом низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту досліджено порувату структуру та адсорбційні властивості синтезованих зразків чистого і композитного титан (IV) оксиду. Встановлено, що композити активоване вугілля –  $\text{TiO}_2$  є змішанопоруватими адсорбентами (в яких наявні мікро- та мезопори) з розвиненою площею поверхні (в середньому близько  $1100 \text{ м}^2/\text{г}$ ). З'ясовано, що всі зразки

чистого  $\text{TiO}_2$  мають малорозвинену площу поверхні, в середньому близько  $49 \text{ м}^2/\text{г}$ . Середній радіус пор зразків, допованих фтором, на 11% менший, у порівнянні зі зразками, отриманими іншими способами.

Дослідження адсорбційних та фотокаталітичних властивостей синтезованого чистого і композитного титан (IV) оксиду проведено з використанням модельних розчинів поллютантів: глюкози, барвників катіонного (метиленовий синій) та аніонного (оранжево-жовтий S) типу, диклофенака натрію.

При оцінюванні адсорбційної здатності чистого  $\text{TiO}_2$  встановлено, що найвищий ступінь вилучення глюкози (83%) з розчинів вихідної концентрації 0,01% спостерігався для зразка  $\text{TiO}_2(\text{oc})$ , тобто отриманого шляхом прямого осадження без гідролізу. Композити активоване вугілля –  $\text{TiO}_2$  адсорбували глюкозу значно активніше у порівнянні з чистим  $\text{TiO}_2$ . В ході фотокаталітичних досліджень з'ясовано, що зразки чистого  $\text{TiO}_2$  проявляють певну фотокаталітичну активність, однак найвищий ступінь розкладання, досягнутий для них, не перевищував 54%. Порівняно із ними, композити активоване вугілля –  $\text{TiO}_2$  показали значно вищу фотокаталітичну активність в цьому процесі.

При дослідженні адсорбційної активності композитів в процесі вилучення барвників для встановлення адсорбційних закономірностей здійснювали математичну обробку кінетичних залежностей та ізотерм адсорбції з використанням кінетичних моделей псевдо-першого та псевдо-другого порядків. Встановлено, що адсорбція метиленового синього найкраще описується моделлю псевдо-другого порядку, а це свідчить, що саме хімічна реакція обміну лімітує весь адсорбційний процес. Адсорбція оранжево-жовтого S краще описується моделлю псевдо-першого порядку, а це, в свою чергу, вказує на те, що адсорбція цього барвника лімітується його дифузією в порах адсорбенту.

Встановлено, що у випадку адсорбції метиленового синього найбільш ефективним виявився зразок композиту АВ- $\text{TiO}_2(\text{oc})$ , для якого ступінь вилучення становив 90%. Серед зразків, отриманих варіаціями методу низькотемпературного гідролізу, найвища ефективність спостерігалась для зразка АВ- $\text{TiO}_2(15\text{F})$ , вона становила 70%. Лише ці два зразки виявились більш ефективними у порівнянні з

вихідним активованим вугіллям, для якого ступінь адсорбції метиленового синього з розчину складав 65%. Evonik AEROXIDE® TiO<sub>2</sub> P25 показав значно нижчу адсорбційну здатність по відношенню до всіх досліджуваних поліютантів.

У випадку оранжево-жовтого S досягнуто високих ступенів адсорбційного вилучення, однак вони не перевищують значення, отриманого з використанням активованого вугілля. Найвищий ступінь вилучення було досягнуто при використанні зразка композиту, що модифікований фотором у співвідношенні Ti:F=1:15.

При дослідженні адсорбції диклофенаку натрію усі зразки продемонстрували високу ефективність: ступінь вилучення перевищував 60% для усіх зразків. Дослідження фотокаталітичної активності синтезованих композитів у процесі фотокаталітичного розкладання перелічених модельних поліютантів проводили з використанням джерел УФ-випромінювання потужністю 8 та 24 W. За потужності випромінювання 8 W для композитів АВ-TiO<sub>2</sub>(нг), АВ-TiO<sub>2</sub>(2F), АВ-TiO<sub>2</sub>(7F) та АВ-TiO<sub>2</sub>(15F) досягнуто значно нижчі ступені розкладання барвників у порівнянні з ефективністю за інтенсивності у 24 W. Найбільша залежність від інтенсивності випромінювання спостерігалась для композиту АВ-TiO<sub>2</sub>(нг), для якого було досягнуто підвищення ефективності розкладання барвників на 50-70%. Фотокаталітичне розкладання диклофенака натрію з використанням композитних фотокаталізаторів було доволі високим за обох інтенсивностей опромінення; наприклад, для зразка АВ-TiO<sub>2</sub>(15F) воно знаходилось в межах від 80 до 100%. За інтенсивності ж у 8 W спостерігались дещо нижчі значення ступеня розкладання.

Наукова новизна роботи полягає в тому що, вперше з використанням прекурсору титан (III) сульфату низькотемпературним золь-гель методом без насатупної теормічної обробки синтезовано фотокаталізатор титан (IV) оксид та адсорбент-фотокаталізатор активоване вугілля – TiO<sub>2</sub> та проведено їх повну характеристику.

Розроблено лабораторну методику синтезу з прекурсору титан (III) сульфату фотокаталізатору титан (IV) оксиду та адсорбенту-фотокаталізатору активоване вугілля – TiO<sub>2</sub> низькотемпературним золь-гель методом без наступної термічної обробки.

Вперше встановлено, що при синтезі  $\text{TiO}_2$  з прекурсору титан (III) сульфату осадженням утворюється виключно аморфна фаза; при його гідролізі формується структура, що складається з брукіту, рутилу та аморфного  $\text{TiO}_2$ ; і лише низькотемпературний гідроліз у присутності допанта фториду калію призводить до утворення чистої модифікації анатаз.

Доведено доцільність використання синтезованих адсорбентів та фотокаталізаторів у процесах очищення стічних вод від таких органічних полутантів, як барвники та фармацевтичні субстанції, і їх можна рекомендувати для використання в технологіях адсорбційного і фотокаталітичного очищення фармацевтичних стічних вод.

Наукові положення, а також результати експериментальних досліджень використано при розробці нового теоретичного розділу та двох нових лабораторних робіт з дисципліни «Адсорбція, адсорбенти та каталізатори на їх основі» для магістрів ОНП та ОПП зі спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія» кафедри ТНР, В та ЗХТ КПІ ім. Ігоря Сікорського.

Доведено, що адсорбенти-фотокаталізатори на основі  $\text{TiO}_2$ , синтезовані методом низькотемпературного гідролізу титан (III) сульфату, ефективні у процесах видалення та розкладання барвників та фармацевтичних субстанцій. Встановлено, що їх можна рекомендувати для використання в технологіях очищення фармацевтичних стічних вод.

*Ключові слова:* адсорбент, фотокаталізатор, композит, титан (IV) оксид, активоване вугілля.

*Список публікацій здобувача:*

*Статті:*

1. Kukh A.A., Ivanenko I.M., Astrelin I.M.  $\text{TiO}_2$  and its composites as effective photocatalyst for glucose degradation processes. *Applied Nanoscience*. 2019. Vol. 9(5), P. 677-682. Іноземне видання: Німеччина (член ЄС). Журнал цитується наукометричними базами SCOPUS і Web of Science. **ISSN:2190-5509 (E-ISSN: 2190-5517)**. *Особистий внесок здобувача: проведення синтезу зразків чистого та*

композитного титан (IV) оксиду, аналіз даних, отриманих при фотокаталітичному розкладанні глюкози, підготовка статті.

За даними Scimago Journal & Country Rank предметна область Materials Science і відповідна категорія Materials Science (miscellaneous) належать до квадриля Q2:

<https://www.scimagojr.com/journalsearch.php?q=21100886227&tip=sid&clean=0>.

2. **Kukh A.**, Ivanenko I., Asterlin I. Composite Titanium Dioxide Photocatalytically Active Materials: Review. *Nanooptics and Photonics, Nanochemistry and Nanobiotechnology, and Their Applications* / Ed. O. Fesenko, L. Yatsenko. Cham, Switzerland: Springer proceedings in physics, 2020. Vol. 247. 624 p. P. 1-11. Іноземне видання: Німеччина (член ЄС). Видання входить до наукометричної бази SCOPUS. **ISSN:0930-8989**. *Особистий внесок здобувача: проведення літературного пошуку та аналіз наукової літератури за темою, підготовка статті.*

3. Ivanenko I.M., **Kukh A.A.**, Byts O.V., Astrelin I.M. Synthesis and Adsorption Activity of TiO<sub>2</sub>/Activated Carbon Composites / Ed. G. Neeraja Rani, J. Anjaiah, P. Raju. Hamburg, Germany: American Institute of Physics Publishing, 2020, Vol. 2269, Iss. 1. 030099; <https://doi.org/10.1063/5.0019932>. Іноземне видання: США (член Організації економічного співробітництва та розвитку). Видання входить до наукометричної бази SCOPUS. **ISSN:0094-243X; (E-ISSN: 1551-7616)**. *Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, обговорення отриманих результатів та написання статті.*

4. Іваненко І.М., Кезікова Ю.Є., **Кух А.А.**, Нагаєвська С. Д. Композитний адсорбент-фотокаталізатор на основі активованого вугілля і титану (IV) оксиду. *Екологічні науки*. 2019. №3(26), С. 138-142. Фахове видання, Україна. **ISSN:2306-9716 (E-ISSN: 2664-6110)**. *Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, обговорення отриманих результатів та написання статті.*

Статті у виданнях, що цитуються наукометричною базою даних **GOOGLE Scholar**:

5. **Кух А.А.**, Іваненко І.М., Биць О.В. Исследование кинетики адсорбции красителей катионного и анионного типа на композитах «активированный уголь –

TiO<sub>2</sub>». *Комп'ютерне моделювання в хімії та технологіях і системах сталого розвитку – KMXT-2019: Збірник наукових статей Сьомої міжнар. наук.-практ. конф. – Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2019 – 430 с. 2019. С. 247-253. ISBN 978-617-696-877-1. Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, обговорення отриманих результатів та написання статті.*

6. **Кух А.А., Іваненко І.М., Астрелін І.М.** Застосування кінетичних моделей до опису процесів рідиннофазної адсорбції барвників зразками композитів «активоване вугілля – TiO<sub>2</sub>». *Комп'ютерне моделювання в хімії та технологіях і системах сталого розвитку – KMXT-2020: Збірник наукових статей Восьмої міжнар. наук.-практ. конф. – Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2020 – 462 с. С. 260-266. ISBN 978-617-696-740-8 2020. Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, обговорення отриманих результатів та написання статті.*

#### Патенти:

7. Спосіб одержання фотокаталізатора-адсорбенту на основі оксиду титану (IV): пат. 136137 України МПК(2006.01) B01J 20/06. **Кух А.А., Биць О.В., Іваненко І.М., Астрелін І.М.** № U 201900728; заявл. 24.01.2019; опубл. 12.08.2019, Бюл. №15. *Особистий внесок здобувача: планування та проведення експериментальних досліджень, обробка результатів досліджень, патентний пошук, підготовка патенту.*

8. Спосіб одержання адсорбенту для поглинання іонів хрому (IV) із стічних вод: пат. 112600 України МПК(2006.01) B01J 20/06. **Кух А.А., Іваненко І.М., Астрелін І.М.** № U 201605972; заявл. 02.06.2016; опубл. 26.12.2016, Бюл. №24. *Особистий внесок здобувача: планування та проведення експериментальних досліджень, обробка результатів досліджень, патентний пошук, підготовка патенту.*

#### Тези доповідей:

9. **Кух А.А., Іваненко І.М.** (2016). Адсорбційні та фотокаталітичні властивості титану (VI) оксиду та його композитів. *Наукова Україна: Збірник статей*

*II Всеукраїнської наукової конференції (з міжнародною участю). Дніпропетровськ, С. 116-118. Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, оцінка отриманих результатів та написання тез.*

10. Кух А.А., Іваненко І.М., Донцова Т.А. (2015). Сорбція глюкози на  $\text{TiO}_2$ . *Матеріали III Міжнародної науково-практичної конференції «Чиста вода. фундаментальні, прикладні та промислові аспекти», Київ, С. 128. Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, оцінка отриманих результатів та написання тез.*

11. Кух А.А., Донцова Т.А., Іваненко І.Н. (2014). Низкотемпературний синтез, фазовий состав и фотокаталитическая активность наноструктур титан (IV) оксида. *Тези доповідей XIX Української конференції з неорганічної хімії за участю закордонних учених. Одеса, С.163. Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, оцінка отриманих результатів та написання тез.*

12. Кух А.А., Донцова Т.А., Іваненко І.М. (2015). Адсорбція барвників на  $\text{TiO}_2$ . *Тези доповідей VII Міжнародна науково-технічна конференція студентів, аспірантів и молодих вчених «Хімія та сучасні технології». Дніпропетровськ, С. 174. Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, оцінка отриманих результатів та написання тез.*

13. Кух А.А., Донцова Т.А., Іваненко І.М. (2015). Синтез  $\text{TiO}_2$  низькотемпературним методом. *Тези доповідей VII Міжнародної науково-технічної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія та сучасні технології». Київ, С. 153. Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, оцінка отриманих результатів та написання тез.*

14. Кух А.А., Донцова Т.А., Іваненко І.М. (2015). Адсорбція барвників на  $\text{TiO}_2$ . *Тези доповідей VII Міжнародної науково-технічної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія та сучасні технології». Київ, С. 23. Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, оцінка отриманих результатів та написання тез.*

15. Кух А.А., Іваненко І.М., Донцова Т.А. (2016). Адсорбент-фотокаталізатор на основі  $\text{TiO}_2$ . *Збірник тез доповідей учасників IV Міжнародної конференції*



студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології. Київ, С. 21–22. *Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, оцінка отриманих результатів та написання тез.*

16. **Кух А.А.**, Іваненко І.М. (2017). Дослідження впливу прекурсора та характеристик носія на фотокаталітичні властивості композитів «активоване вугілля –  $\text{TiO}_2$ ». *Збірник тез доповідей учасників IV Міжнародної науково-технічної конференції «Хімія та сучасні технології»*. Дніпро, С. 33-34. *Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, оцінка отриманих результатів та написання тез.*

17. Ivanenko I.M., **Kukh A.A.**, Astrelin I.M. (2017).  $\text{TiO}_2$  and its composites as effective photocatalyst for glucose degradation processes. *Abstract book of International research and practice conference: Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2017)*. Chernivtsi, P. 108. *Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, оцінка отриманих результатів та написання тез.*

18. **Кух А.А.**, Іваненко І.М. (2017). Дослідження активності композитів "активоване вугілля -  $\text{TiO}_2$ " в процесах вилучення спиртів з водних розчинів. *Proceedings of the V International Scientific and Technical Conference «Pure water. Fundamental, applied and industrial aspects» National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute»*. Kyiv, P. 186. *Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, оцінка отриманих результатів та написання тез.*

19. **Kukh A.A.**, Ivanenko I.M. (2017). Adsorption characteristics of composites activated carbon –  $\text{TiO}_2$ . *III Ukrainian-Polish scientific conference «Membrane and Sorption Processes and Technologies»*. Kyiv, P. 205. *Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, оцінка отриманих результатів та написання тез.*

20. Ivanenko I., **Kukh A.**, Astrlelin I. Adsorption Properties of Composites «Active Carbon -  $\text{TiO}_2$ ». (2018). *2nd International Conference on Innovations in Natural Science and Engineering (ICINSE 2018)*. Kiev, P. 236. *Особистий внесок здобувача:*

проведення експериментальних досліджень, оцінка отриманих результатів та участь у написанні тез.

21. Byts O.V., **Kukh A.A.**, Ivanenko I.M. (2018). Photocatalytic activity of composites «active carbon –  $\text{TiO}_2$ ». *IV Міжнародна науково-практична конференція «Хімічна технологія: наука, економіка та виробництво»*. Шостка, 112-113. *Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, оцінка отриманих результатів та участь у написанні тез.*

22. **Kukh A.**, Ivanenko I. (2019)  $\text{TiO}_2$ /Activated Carbon Composites: Synthesis, Structure and Adsorption Properties. *International Conference on Multifunctional Materials (ICMM-2019). Materials Chemistry and Physics Section*, Telangana, India, P. 286. *Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, оцінка отриманих результатів та написання тез.*

23. **Kukh A.A.**, Ivanenko I.M. (2019). Synthesis and perspectives of using of active carbon –  $\text{TiO}_2$  composites. *Хімічні проблеми сьогодення (ХПС-2019): збірник тез доповідей II Міжнародної (XII Української) наукової конференції студентів, аспірантів і молодих учених*. Вінниця, С. 200. *Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, оцінка отриманих результатів та написання тез.*

24. Byts O.V., **Kukh A.A.**, Ivanenko I.M. (2019). Composites activated carbon –  $\text{TiO}_2$  for phenol adsorption. *X Всеукраїнська науково-практична конференція молодих учених, аспірантів і студентів «Вода в харчовій промисловості»*. Одеса: ОНАХТ, 2019, С. 28. *Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, оцінка отриманих результатів та участь у написанні тез.*

**Kukh A.A.**, Ivanenko I.M. (2020) Activated carbon (AC) – titanium dioxide ( $\text{TiO}_2$ ) composites: effect of AC properties on photocatalytic efficiency. *XII International Conference "Electronic Processes in Organic and Inorganic Materials" (ICEPOM-12)*. Кам'янець-Подільський, Р. 195. *Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, оцінка отриманих результатів та написання тез*

## АННОТАЦИЯ

**Кух А. А. Новый композитный адсорбент-фотокатализатор на основе титан (IV) оксида. – Квалификационная работа на правах рукописи.**

Диссертация на соискание ученой степени доктора философии по специальности 161 Химические технологии и инженерия. – Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского», Химико-технологический факультет, Киев, 2021.

Диссертация посвящена синтезу и исследованию чистого титан (IV) оксида и в составе композитов с активированным углем. Впервые с использованием прекурсора титан (III) сульфата низкотемпературным золь-гель методом без термической обработки синтезированы фотокатализатор титан (IV) оксид и адсорбент-фотокатализатор активированный уголь –  $\text{TiO}_2$  и проведено их полную характеристику. Разработана лабораторная методика синтеза из прекурсора титан (III) сульфата фотокатализатора титан (IV) оксида и адсорбента-фотокатализатора активированный уголь –  $\text{TiO}_2$  низкотемпературным золь-гель методом без последующей термической обработки.

Методами электронной микроскопии определена форма частиц чистого титан (IV) оксида и характер распределения частиц  $\text{TiO}_2$  на поверхности активированного угля в синтезированных композитах.

Методом рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа установлено, что при синтезе  $\text{TiO}_2$  из прекурсора титан (III) сульфата осаждением образуется исключительно аморфная фаза; при его гидролизе формируется структура, состоящая из брукита, рутила и аморфного  $\text{TiO}_2$ ; и только низкотемпературный гидролиз в присутствии допанта фторида калия приводит к образованию чистой модификации анатаз.

Пористую структуру и адсорбционные характеристики синтезированных образцов чистого и композитного титан (IV) оксида исследовали методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота. Установлено, что композиты активированный уголь –  $\text{TiO}_2$  является смешаннопористыми адсорбентами (в которых имеются микро- и мезопоры) с развитой площадью поверхности (в среднем

около  $1100 \text{ м}^2/\text{г}$ ). Установлено, что все образцы чистого  $\text{TiO}_2$  обладают слаборазвитой площадью поверхности, в среднем около  $49 \text{ м}^2/\text{г}$ . Средний радиус пор образцов, допированных фтором на 11% меньше в сравнении с образцами, полученными другими способами.

Исследование адсорбционных и фотокаталитических свойств синтезированного чистого и композитного титан (IV) оксида проводили с использованием модельных растворов поллютантов: глюкозы, красителей катионного (метиленовый синий) и анионного (оранжево-желтый S) типа, диклофенака натрия.

При оценке адсорбционной способности чистого  $\text{TiO}_2$  установлено, что наивысшая степень извлечения глюкозы (83%) из растворов исходной концентрации 0,01% наблюдалась для образца  $\text{TiO}_2(\text{ос})$ , то есть полученного путем прямого осаждения без гидролиза. Композиты активированный уголь –  $\text{TiO}_2$  адсорбировали глюкозу значительно активнее по сравнению с чистым  $\text{TiO}_2$ . В ходе фотокаталитических исследований выяснили, что образцы чистого  $\text{TiO}_2$  проявляют определенную фотокаталитическую активность, однако наибольшая достигнутая степень разложения не превышала 54%. По сравнению с ними, композиты активированный уголь –  $\text{TiO}_2$  показали значительно более высокую фотокаталитическую активность в этом процессе.

При исследовании адсорбционной активности композитов в процессе удаления красителей для установления адсорбционных закономерностей осуществляли математическую обработку кинетических зависимостей адсорбции с использованием кинетических моделей псевдо-первого и псевдо-второго порядков. Установлено, что адсорбция метиленового синего лучше всего описывается моделью псевдо-второго порядка, а это свидетельствует, что именно химическая реакция обмена лимитирует весь адсорбционный процесс. Адсорбция оранжево-желтого S лучше описывается моделью псевдо-первого порядка, а это, в свою очередь, свидетельствует о том, что адсорбция этого красителя лимитируется его диффузией в порах адсорбента.

Установлено, что в случае адсорбции метиленового синего наиболее эффективным является образец композита АВ- $\text{TiO}_2(\text{ос})$ , для которого степень

извлечения составила 90%. Среди образцов, полученных вариациями метода низкотемпературного гидролиза, самая высокая эффективность наблюдалась для образца АВ- $\text{TiO}_2(15\text{F})$ , она составила 70%. Только эти два образца оказались более эффективными по сравнению с исходным активированным углем, для которого степень адсорбции метиленового синего из раствора составляла 65%. Evonik AEROXIDE®  $\text{TiO}_2$  P25 показал значительно более низкую адсорбционную способность по отношению ко всем исследуемым поллютантам.

В случае оранжево-желтого S достигнуты высокие степени адсорбционного извлечения, однако они не превышают значения, полученного при использовании активированного угля. Наибольшая степень извлечения была достигнута с использованием образца композита, модифицированного фтором в соотношении  $\text{Ti:F}=1:15$ .

В исследованном процессе адсорбции диклофенака натрия все образцы продемонстрировали высокую эффективность, степень извлечения превышала 60% для всех образцов.

Исследование фотокаталитической активности синтезированных композитов в процессе фотокаталитического разложения перечисленных модельных поллютантов проводили с использованием источников УФ-излучения мощностью 8 и 24 W. При мощности излучения 8 W для композитов АВ- $\text{TiO}_2(\text{нг})$ , АВ- $\text{TiO}_2(2\text{F})$ , АВ- $\text{TiO}_2(7\text{F})$  и АВ- $\text{TiO}_2(15\text{F})$  достигнуты степени разложения красителей значительно ниже по сравнению с эффективностью при интенсивности в 24 W. Самая значительная зависимость от интенсивности излучения наблюдалась для композита АВ- $\text{TiO}_2(\text{нг})$ , для которого было достигнуто повышение эффективности разложения красителей на 50-70%. Фотокаталитическое разложение диклофенака натрия с использованием композитных фотокатализаторов было довольно высоким при обоих интенсивностях облучения; например, для образца АВ- $\text{TiO}_2(15\text{F})$  степень разложения находилась в пределах от 80 до 100%. По интенсивности же в 8 W наблюдаемые значения степени разложения были несколько ниже.

Научная новизна работы заключается в следующем. Впервые с использованием прекурсора титан (III) сульфата низкотемпературным золь-гель методом без

последующей термической обработкой синтезированы фотокатализатор титан (IV) оксид и адсорбент-фотокатализатор активированный уголь –  $\text{TiO}_2$  и проведено их полную характеристику.

Разработана лабораторная методика синтеза с прекурсора титан (III) сульфата фотокатализатора титан (IV) оксида и адсорбента-фотокатализатора активированный уголь –  $\text{TiO}_2$  низкотемпературным золь-гель методом без последующей термической обработки.

Впервые установлено, что при синтезе  $\text{TiO}_2$  из прекурсора титан (III) сульфата осаждением образуется исключительно аморфная фаза; при его гидролизе формируется структура, состоящая из брукита, рутила и аморфного  $\text{TiO}_2$ ; и только низкотемпературный гидролиз в присутствии допанта фторида калия приводит к образованию чистой модификации анатаз.

Доказана целесообразность использования синтезированных адсорбентов и фотокатализаторов в процессах очистки сточных вод от таких органических загрязнителей, как красители и фармацевтические субстанции, и их можно рекомендовать для использования в технологиях адсорбционной и фотокаталитической очистки фармацевтических сточных вод.

Научные положения, а также результаты экспериментальных исследований использованы при разработке нового теоретического раздела и двух новых лабораторных работ по дисциплине «Адсорбция, адсорбенты и катализаторы на их основе» для магистров ОНП и ОПП по специальности 161 «Химические технологии и инженерия» кафедры ТНВ, В и ОХТ КПИ им. Игоря Сикорского.

Доказано, что адсорбенты-фотокатализаторы на основе  $\text{TiO}_2$ , синтезированные методом низкотемпературного гидролиза титан (III) сульфата, эффективны в процессах адсорбционного удаления и фотокаталитического разложения красителей и фармацевтических субстанций. Установлено, что их можно рекомендовать для использования в технологиях очистки фармацевтических сточных вод.

*Ключевые слова:* адсорбент, фотокатализатор, композит, титан (IV) оксид, активированный уголь.

## ABSTRACT

**Kukh A.A. A novel composite adsorbent-photocatalyst based on titanium (IV) oxide. – Qualifying scientific work with the manuscript copyright.**

The thesis for a doctor of philosophy degree by the specialty 161 chemical technologies and engineering. National Technical University of Ukraine “Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute”, Ministry of Education and Science of Ukraine, Kyiv, 2021.

The dissertation is devoted to the synthesis and study of pure titanium (IV) oxide and composites with activated carbon. For the first time, using a precursor titanium (III) sulfate by a low-temperature sol-gel method without following heat treatment, a titanium (IV) oxide photocatalyst and an adsorbent-photocatalyst activated carbon –  $\text{TiO}_2$  were synthesized and their complete characterization was carried out. A laboratory procedure for the synthesis of a photocatalyst of titanium (IV) oxide and an adsorbent-photocatalyst activated carbon -  $\text{TiO}_2$  using a titanium (III) sulfate precursor by low-temperature sol-gel method without following heat treatment has been developed.

The shape of particles of pure titanium (IV) oxide and the nature of the distribution of  $\text{TiO}_2$  particles on the surface of activated carbon in the synthesized composites have been determined by electron microscopy.

By means of X-ray phase and X-ray structural analysis, it was found that during the synthesis of  $\text{TiO}_2$  from the precursor of titanium (III) sulfate by precipitation, an exclusively amorphous phase is formed; during its hydrolysis, a structure consisting of brookite, rutile and amorphous  $\text{TiO}_2$  is formed; and only low-temperature hydrolysis in the presence of the dopant potassium fluoride leads to the formation of a pure modification of anatases.

The porous structure and adsorption characteristics of the synthesized samples of pure and composite titanium (IV) oxide were studied by the low-temperature nitrogen adsorption-desorption method. It has been established that composites activated carbon –  $\text{TiO}_2$  are mixed-porous adsorbents (which contain micro- and mesopores) with a developed surface area (on average, about  $1100 \text{ m}^2/\text{g}$ ). In samples of pure  $\text{TiO}_2$  surface area does not exceed  $49 \text{ m}^2/\text{g}$ . Average pore radius in fluorine-doped samples of pure  $\text{TiO}_2$  is found to be 11% less compared to samples, synthesized by different route.

The study of the adsorption and photocatalytic properties of the synthesized pure and composite titanium (IV) oxide was carried out using model solutions of pollutants: glucose, dyes of cationic (methylene blue) and anionic (orange-yellow S) type, sodium diclofenac.

When evaluating the adsorption capacity of pure  $\text{TiO}_2$ , it was found that the highest degree of glucose removal (83%) from solutions of the initial concentration of 0.01% was observed for the  $\text{TiO}_2(\text{oc})$  sample, that is, obtained by direct precipitation without hydrolysis. Activated carbon –  $\text{TiO}_2$  composites adsorbed glucose much more actively than pure  $\text{TiO}_2$ , since the concentration of model initial glucose solutions differed by three orders of magnitude. In the course of photocatalytic studies, it was found that samples of pure  $\text{TiO}_2$  exhibit a certain photocatalytic activity, but the highest degree of decomposition did not exceed 54%. Compared with them, the composites activated carbon –  $\text{TiO}_2$  showed a significantly higher photocatalytic activity in this process.

In the study of the adsorption activity of composites in the process of removing dyes, in order to establish the adsorption regularities, the kinetic relation of adsorption were mathematically processed using kinetic models of pseudo-first and pseudo-second orders. It has been found that the adsorption of methylene blue is best described by a pseudo-second order model, which indicates that the chemical exchange reaction limits the entire adsorption process. The adsorption of orange-yellow S is better described by the pseudo-first order model, and this indicates that the adsorption of this dye is limited by its diffusion in the pores of the adsorbent.

It was found that in the case of the adsorption of methylene blue, the most effective sample of the composite AB- $\text{TiO}_2(\text{oc})$ , for which the degree of extraction was 90%. Among the samples obtained by variations of the low-temperature hydrolysis method, the highest efficiency was observed for the AB- $\text{TiO}_2(15\text{F})$  sample, it was 70%. Only these two samples turned out to be more effective than the original activated carbon, for which the degree of adsorption of methylene blue from solution was 65%. Evonik AEROXIDE®  $\text{TiO}_2$  P25 showed very low adsorption capacity for all pollutants tested.

In the case of orange-yellow S, high degrees of adsorption recovery were achieved, but they did not exceed the values obtained using activated carbon. The highest recovery was achieved using a composite sample modified with F in the ratio Ti: F = 1:15.



In the study of the adsorption of diclofenac sodium, all samples demonstrated high efficiency, the recovery rate exceeded 60% for all samples.

Investigation of the photocatalytic activity of the synthesized composites in the process of photocatalytic decomposition of the listed model pollutants was carried out using UV sources with a power of 8 and 24 W. According to the radiation power of 8 W for composites AB-TiO<sub>2</sub>(ng), AB-TiO<sub>2</sub>(2F), AB-TiO<sub>2</sub>(7F) and AB-TiO<sub>2</sub>(15F), the achieved dye decomposition rates are significantly lower than the efficiency at an intensity of 24 W. The most significant dependence on the radiation intensity was observed for the AB-TiO<sub>2</sub>(ng) composite, for which an increase by 50-70% in the dye decomposition efficiency was achieved.

The scientific novelty of the work is as follows. For the first time, using a precursor titanium (III) sulfate by a sol-gel method, a photocatalyst titanium (IV) oxide and an adsorbent photocatalyst activated carbon – TiO<sub>2</sub> were synthesized and their complete characterization was carried out.

A laboratory procedure has been developed for the synthesis of a photocatalyst titanium (IV) oxide and an adsorbent-photocatalyst activated carbon – TiO<sub>2</sub> by a sol-gel method from a precursor titanium (III) sulfate.

It was established for the first time that during the synthesis of TiO<sub>2</sub> from the precursor of titanium (III) sulfate by precipitation, an exclusively amorphous phase is formed; during its hydrolysis, a structure consisting of brookite, rutile and amorphous TiO<sub>2</sub> is formed; and only low-temperature hydrolysis in the presence of the dopant potassium fluoride leads to the formation of a pure modification of anatases.

The expediency of using synthesized adsorbents and photocatalysts in wastewater treatment processes from organic pollutants such as dyes and pharmaceutical substances has been proven, and they can be recommended for use in adsorption and photocatalytic treatment of pharmaceutical wastewater.

Scientific provisions, as well as the results of experimental studies were used in the development of a new theoretical section and two new laboratory works on the discipline "Adsorption, adsorbents and catalysts based on them" for masters of ONP and OPP in specialty 161 "Chemical technology and engineering" of the Department of Inorganic

Substances Technology, Water Treatment and General Chemical Engineering of National Technical University of Ukraine “Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute”.

It has been proven that  $\text{TiO}_2$ -based photocatalyst adsorbents synthesized by low-temperature hydrolysis of titanium (III) sulfate are effective in the processes of adsorptive removal and photocatalytic decomposition of dyes and pharmaceutical substances. It has been established that they can be recommended for use in pharmaceutical wastewater treatment technologies.

*Key words:* adsorbent, photocatalyst, composite, titanium (IV) oxide, activated carbon.

## ЗМІСТ

ВСТУП	21
РОЗДІЛ 1 СУЧАСНІ УЯВЛЕННЯ ПРО ГЕТЕРОГЕННИЙ ФОТОКАТАЛІЗ, МЕТОДИ ОТРИМАННЯ ФОТОКАТАЛІЗАТОРІВ НА ОСНОВІ ЧИСТОГО ТА КОМПОЗИТНОГО $\text{TiO}_2$ ТА СПОСОБИ ПІДВИЩЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ ФОТОКАТАЛІЗАТОРІВ НА ОСНОВІ $\text{TiO}_2$ (Огляд літератури)	26
1.1 Сучасні уявлення про гетерогенні фотокаталітичні реакції	26
1.2 Активні центри на поверхні фотокаталізаторів	28
1.3 Титану (IV) оксид як фотокаталізатор	29
1.4 Механізм фотокаталітичного окиснення з використанням титан (IV) оксиду	37
1.5 Ефективність дії фотокаталізатора	40
1.6 Способи підвищення ефективності фотокаталізаторів на основі $\text{TiO}_2$ та процесів за його участю	42
1.7 Методи синтезу титан (IV) оксиду	52
1.8 Методи синтезу композитних фотокаталізаторів	55
РОЗДІЛ 2 ОБ'ЄКТИ, МЕТОДИ ТА МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕННЯ	58
2.1 Методика синтезу чистого титан (IV) оксиду	58
2.2 Методика синтезу композитів активоване вугілля – $\text{TiO}_2$	59
2.3 Структурно-адсорбційні властивості	61
2.4 Визначення точки нульового заряду сорбенту	61
2.5 Адсорбційна активність	61
2.6 Фотокаталітична активність	64
2.7 Експериментальні методи аналізу	68
Висновки до розділу 2	69
РОЗДІЛ 3 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА	72
3.1 Синтезовані зразки	72

3.2 Морфологія та розмір часточок	74
3.3 Рентгенофазовий та рентгеноструктурний аналіз	75
3.4 Структурно-адсорбційні характеристики	81
3.5 Точка нульового заряду поверхні композитів	94
3.6 Адсорбційна та фотокаталітична активність по відношенню до глюкози	95
3.7 Адсорбційна та фотокаталітична активність по відношенню до метиленового синього	102
3.8 Адсорбційна та фотокаталітична активність по відношенню до оранжево-жовтого S	110
3.9 Адсорбційна та фотокаталітична активність по відношенню до диклофенака натрію	116
Висновки до розділу 3	119
ВИСНОВКИ	125
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	127
ДОДАТКИ	141

## ВСТУП

### **Обґрунтування вибору теми дослідження**

Заходи для запобігання забрудненню навколишнього середовища стають все більш актуальними у всьому світі. Особливо важливим питання охорони навколишнього середовища є для підприємств хімічної та фармацевтичної промисловості. При виготовленні ліків необхідно ґрунтовно та якісно вирішувати проблеми очищення стічних вод та залучати ефективні сучасні технології та матеріали.

Метод фотокаталітичного очищення стічних вод набуває все більшого поширення у зв'язку з рядом переваг: глибина і швидкість деструкції забруднюючих речовин, можливість їх повної мінералізації, а також невибагливі умови реалізації процесу.

### **Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.**

Дисертаційну роботу виконано за програмами Міністерства освіти і науки України у рамках держбюджетних тем: д.б.т. №2519ф «Фундаментальні засади створення новітніх методів синтезу нанокompозитних та наноструктурованих матеріалів з заданими функціональними властивостями» (№ держ. Реєстрації 0112U000297); д.б.т. № 2801п «Каталітичні системи на основі нанорозмірних оксидів металів для специфічних методів очищення стічних вод» (держ. реєстрації 0115U002322); д.б.т. №2003п «Композиційні наноструктуровані матеріали з регульованими фізико-хімічними властивостями» (держ. реєстрації 0117U000262); д.б.т. 2307п «Новітні нанодисперсні оксидні та композитні адсорбенти-каталізатори екологічного призначення» (№ держ. Реєстрації 0120U102127).

### **Мета і завдання дослідження**

Метою роботи була розробка новітнього ефективного композитного адсорбенту-фотокаталізатора на основі титан (IV) оксиду.

Для досягнення поставленої мети вирішувались наступні завдання:

- аналіз та узагальнення сучасних літературних даних з питань фізичних та хімічних основ фотокаталітичного процесу, обмежень промислового застосування

фотокаталітичних процесів, фотокаталітично-активних матеріалів та підходів до їх синтезу та застосування;

- відпрацювання методики синтезу та підбір оптимальних умов для отримання нового функціонального матеріалу з високою адсорбційною ємністю та фотокаталітичної активністю;
- синтез лабораторних серій адсорбентів-фотокаталізаторів на основі чистого та композитного титан (IV) оксиду, вивчення їх структурних характеристик, фазового складу, а також адсорбційної ємності та фотокаталітичної активності;
- підбір технологічних параметрів та розробка технологічної схеми промислового отримання адсорбційних та фотокаталітичних функціональних матеріалів на основі титан (IV) оксиду.

*Об'єкт дослідження* – титан (IV) оксид та його композити з активованим вугіллям; адсорбційні та фотокаталітичні процеси за їх участю.

*Предмет дослідження* – умови синтезу, морфологія, структурні характеристики, фотокаталітична активність та адсорбційна здатність титан (IV) оксиду та його композитів з активованим вугіллям

### **Методи дослідження**

Порувату структуру та адсорбційні властивості синтезованих зразків чистого і композитного титан (IV) оксиду досліджували методом низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту. Дослідження проводили на приладі Quantachrome ASiQwin™. Розподіл пор за радіусами та об'єм пор розраховували із застосуванням програмного забезпечення приладу Quantachrome ASiQwin™ і моделей Баррета-Джойнера-Халенди (BJH-метод), t-методом, Брунауера-Еммета-Теллера. Визначення точки нульового заряду здійснювали з використанням методу рівноважної рН-метрії. Оцінку адсорбційних властивостей синтезованих зразків чистого та композитного  $\text{TiO}_2$  проводили з використанням методу рівноважної адсорбції з водних розчинів в статичних умовах. Визначення кінцевої концентрації модельних полютантів реалізовували спектрофотометричним методом та методом йодометричного титрування. Електронно-мікроскопічні дослідження синтезованих зразків проводили на просвічувальному електронному мікроскопі ПЕМ-У01 та скануючому

електронному мікроскопі Selmi. Аналіз методом порошкової дифракції (ПРД) проводили за допомогою дифрактометра Ultima-IV, ф. Rigaku (Японія), оснащеного випромінювачем високої інтенсивності, що оперує в діапазоні 20-60 кВ та 2-60 мА. Отримані дифрактограми аналізували за допомогою стандартних ICDD файлів. Кількісний аналіз фазового складу здійснювали за допомогою бази даних PDF-2 та програмного забезпечення PCPDFWIN. Кількісний аналіз складу синтезованих зразків проводили з використанням комплексного термічного методу. Аналіз функціональних груп на поверхні синтезованих зразків проводили за допомогою методу інфрачервоної спектроскопії.

**Наукова новизна отриманих результатів.** Вперше з використанням прекурсору титан (III) сульфату низькотемпературним золь-гель методом без наступної термічної обробки синтезовано фотокаталізатор титан (IV) оксид та адсорбент-фотокаталізатор активоване вугілля –  $\text{TiO}_2$  та проведено їх повну характеристику.

Розроблено лабораторну методику синтезу з прекурсору титан (III) сульфату фотокаталізатору титан (IV) оксиду та адсорбенту-фотокаталізатору активоване вугілля –  $\text{TiO}_2$  низькотемпературним золь-гель методом без наступної термічної обробки.

Вперше встановлено, що при синтезі  $\text{TiO}_2$  з прекурсору титан (III) сульфату осадженням утворюється виключно аморфна фаза; при його гідролізі формується структура, що складається з брукіту, рутилу та аморфного  $\text{TiO}_2$ ; і лише низькотемпературний гідроліз у присутності допанта фториду калію призводить до утворення чистої модифікації анатаз.

Доведено доцільність використання синтезованих адсорбентів та фотокаталізаторів у процесах очищення стічних вод від таких органічних поллютантів, як барвники та фармацевтичні субстанції, і їх можна рекомендувати для використання в технологіях адсорбційного і фотокаталітичного очищення фармацевтичних стічних вод.

### **Практичне значення отриманих результатів.**

Доведено ефективність отриманих зразків адсорбентів-фотокаталізаторів в умовах функціонування діючих виробництв шляхом проведення дослідних випробувань у процесах очищення фармацевтичних стоків від кольоровості на ПАТ «Лубнифарм» та з метою зниження ХСК на ПрАТ «НТЦ «Укрводбезпека»», що підтверджено відповідними актами дослідних випробувань..

Наукові положення, а також результати експериментальних досліджень використано при розробці нового теоретичного розділу та двох нових лабораторних робіт з дисципліни «Адсорбція, адсорбенти та каталізатори на їх основі» для магістрів ОНП та ОПП зі спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія» кафедри ТНР, В та ЗХТ КПІ ім. Ігоря Сікорського.

Доведено, що адсорбенти-фотокаталізатори на основі  $\text{TiO}_2$ , синтезовані методом низькотемпературного гідролізу титан (III) сульфату ефективні у процесах видалення та розкладання барвників та фармацевтичних субстанцій. Встановлено, що їх можна рекомендувати для використання в технологіях очищення фармацевтичних стічних вод.

Практичні результати дисертаційної роботи захищено двома патентами України на корисну модель.

**Особистий внесок здобувача.** Безпосередньо автором здійснено: 1) інформаційний пошук та аналіз літературних даних за темою дисертації; 2) відпрацьовано та встановлено оптимальні умови синтезу фотокаталізатора титан (IV) оксиду та адсорбенту-фотокаталізатора активоване вугілля –  $\text{TiO}_2$  низькотемпературним золь-гель методом без наступної термічної обробки з прекурсору титан (III) сульфату; 3) підібрано модельні полютанти та відпрацьовано параметри експериментальних досліджень адсорбційної та фотокаталітичної активності чистого та композитного титан (IV) оксиду. Наукові роботи опубліковані у співавторстві з Іваненко І. М., Астреліним І. М. та ін. Співавторами наукових праць є науковий керівник та науковці, спільно з якими проведені дослідження. У наукових працях, опублікованих у співавторстві, дисертанту належить фактичний матеріал і



основний творчий доробок. Постановка мети і завдань та обговорення результатів проведені разом з науковим керівником.

**Апробація результатів дисертації.** Результати досліджень дисертації представлялись та обговорювались на 18 науково-технічних конференціях, в тому числі: International Research and Practice Conference: Nanotechnology and Nanomaterials (NANO-2017), 2<sup>nd</sup> International Conference on Innovations in Natural Science and Engineering (ICINSE 2018), International Research and Practice Conference: Nanotechnology and Nanomaterials (NANO-2019) тощо.

Отримані дисертантом експериментальні дані лягли в основу нового теоретичного розділу та двох нових лабораторних робіт з дисципліни «Адсорбція, адсорбенти та каталізатори на їх основі» для магістрів ОНП та ОПП зі спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія» кафедри ТНР, В та ЗХТ КПІ ім. Ігоря Сікорського.

Отриманий дисертантом фотокаталізатор титан (IV) оксид та адсорбент-фотокаталізатор активоване вугілля –  $\text{TiO}_2$  пройшли дослідні випробування у процесах очищення фармацевтичних стоків від кольоровості на ПАТ «Лубнифарм» та з метою зниження ХСК на ПрАТ «НТЦ «Укрводбезпека».

**Публікації.** За темою дисертації опубліковано 25 наукових праць, у тому числі: 6 статей у наукових фахових виданнях (з них 3 статті цитуються наукометричною базою даних SCOPUS, 1 стаття входить до переліку ВАК, 2 статті цитуються наукометричною базою даних GOOGLE Scholar), 2 патенти України на корисну модель, а також 17 тез доповідей на Міжнародних та Всеукраїнських конференціях.

**Структура та обсяг дисертації.** Дисертаційна робота викладена на 166 сторінках машинописного тексту, складається з вступу, 3 розділів, загальних висновків, списку використаних джерел та 9 додатків. Обсяг основного тексту дисертації складає 126 сторінок друкованого тексту. Робота ілюстрована 17 таблицями та 50 рисунками. Список використаних джерел містить 137 найменування, з них 12 кирилицею та 125 латиницею.

## РОЗДІЛ 1

# СУЧАСНІ УЯВЛЕННЯ ПРО ГЕТЕРОГЕННИЙ ФОТОКАТАЛІЗ, МЕТОДИ ОТРИМАННЯ ФОТОКАТАЛІЗАТОРІВ НА ОСНОВІ ЧИСТОГО ТА КОМПОЗИТНОГО $\text{TiO}_2$ ТА СПОСОБИ ПІДВИЩЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ ФОТОКАТАЛІЗАТОРІВ НА ОСНОВІ $\text{TiO}_2$

(Огляд літератури)

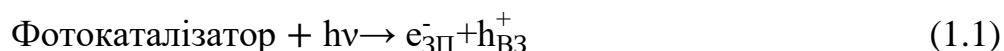
## 1.1 Сучасні уявлення про гетерогенні фотокаталітичні реакції

Зміна твердого тіла в області фотоелектричного активного поглинання розглядається як основний тип збудження, що приводить до фотокаталітичних реакцій на поверхні [1].

В процесі гетерогенного фотокаталізу, в якості фотокаталізатора виступають напівпровідникові матеріали, що здатні до поглинання фотонів світла. Фотокаталітичні реакції, наприклад, окиснення донорів та відновлення акцепторів, мають місце або на поверхні розділу фаз між напівпровідником та газовим або рідким (найчастіше водним) середовищем, або в приповерхневій зоні у випадку рідкого середовища [1,2].

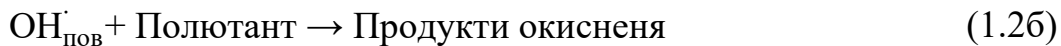
### 1.1.1 Прямий та непрямий механізми фотокаталізу

В гетерогенному фотокаталізі, тверда фаза, що диспергована в об'ємі або знаходиться в прямому контакті з середовищем, адсорбує фотон, що призводить до генерування електрон-діркової пари, яка відновлює або окиснює речовини, що присутні в робочому середовищі. В якості твердої фази зазвичай виступає напівпровідниковий матеріал – фотокаталізатор. Об'єктами окиснення і відновлення виступають фотогенеровані дірки валентної зони ( $h_{\text{B3}}^+$ ), що утворюються в валентній зоні, та фотогенеровані електрони в зоні провідності ( $e_{\text{3П}}^-$ ) [3-6]:



Якщо дірка ( $h_{\text{B3}}^+$ ) вільна та делокалізована в кристалічній решітці фотокаталізатора, то вона дифундує до поверхні та вступає в акт окиснення. В такому випадку вважається, що має місце прямий фотокаталіз. Однак, якщо реакція

окиснення вимагає утворення гідроксил-радикальної групи ( $\text{OH}_{\text{пов}}^{\cdot}$ ) на поверхні фотокаталізатора, механізм називають непрямим фотокаталізмом [3-6]:



Наведені механізми 1.2-1.2в можуть бути розглянуті з позицій адіабатичного або нееластичного переносу дірок. В даному контексті розуміється, відповідно, трансфер дірок до розчинених речовин або речовин, адсорбованих на поверхні, для яких характерна сильна електронна взаємодія з поверхнею. Групи  $\text{OH}_{\text{пов}}^{\cdot}$  можуть розглядатися як поверхнево захоплені. Шляхом керованого лазерного фотолізу, було виявлено два типи пасток для дірок: глибокі, з тривалим часом існування та низькою реакційною здатністю, та дрібні, які знаходяться в термодинамічній рівновазі з дірками валентної зони та демонструють високий окиснювальний потенціал. Окрім того, в процесі непрямого фотокаталізу,  $\text{OH}_{\text{пов}}^{\cdot}$ -групи можуть окиснювати забрудники на поверхні (після десорбції та розчинення) та виступати вільними окисниками,  $\text{OH}_{\text{вільні}}^{\cdot}$  [4].

Перебіг фотокаталітичних реакцій за прямим механізмом ймовірний для систем з сильною взаємодією адсорбованих молекул забрудників з поверхнею фотокаталізатора, що створює сильний електронний контакт. Непрямий механізм фотокаталізу більш ймовірний у випадку слабкої адсорбції забрудників [3].

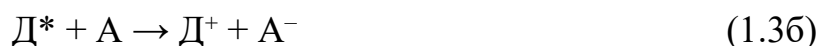
Деякі системи піддаються розкладанню переважно за механізмом прямого фотокаталізу, наприклад, розкладання мурашиної, оцтової, оксалатної кислот. Для інших же, таких як метанол, хлороформ, 2-пропанол, фенол тощо, має місце процес непрямого фотокаталізу. В деяких випадках, в залежності від потоку фотонів, може мати місце перехідна форма непрямого фотокаталізу, що характерно для слабких потоків фотонів, або прямий фотокаталіз при підвищенні інтенсивності потоку фотонів [3].

Адсорбція світла є початковою стадією фотокаталітичної реакції. Під час цього процесу, утворюється пара електрон-дірка. Таким чином, увесь фотокаталітичний процес може включати декілька різноманітних механізмів.

Фотокаталітичні реакції часто розглядають як окисно-відновні. При міжзонному фотозбудженні і при всьому різноманітті процесів захоплення, рекомбінації та транспорту носіїв у твердому тілі досить швидко встановлюються стаціонарні концентрації електронів і дірок на поверхні. Фотогенеровані носії на поверхні виступають в ролі відновників або окисників. Прикладом можуть слугувати реакції фотокаталітичного окиснення.

Реакції цього типу можна розглядати як своєрідну рекомбінацію носіїв на поверхні. Рекомбінація електрона з діркою за участю центрів рекомбінації R являє собою повернення збудженого світлом електрона із зони провідності у валентну зону.

Фотокаталітична реакція окисно-відновного типу має очевидну аналогію з гомогенними фотокаталітичними реакціями (рівняння 1.3а-1.3б), в яких процес перебігає за участю іонів, що утворюються при перенесенні електрона від збудженого світлом сенсibilізатора Д (донора) до акцептора А [3]:



В реакції фоторозкладання води з накопиченням енергії як вихідної донорно-акцепторної пари (Д, А) використовуються, наприклад, рутеній-біпіридил ( $Ru[bipy]^{32+}$ ) та метилвіологен ( $MB^{2+}$ ) [2].

## 1.2 Активні центри на поверхні фотокаталізаторів

Уявлення про поверхневі центри із захопленими носіями особливо часто використовується при інтерпретації фотокаталітичних реакцій в гетерогенних системах газ (розчин) – тверде тіло.

Центрами локалізації електронів можуть бути вільні вакансії, які можуть захоплювати до трьох електронів з утворенням позитивних, негативних та нейтральних центрів. Інша можливість – це локалізація електрона на збуджених дефектами катіонах кристалічної решітки з утворенням іонів металу із пониженим

ступенем окиснення, наприклад  $Ti^{3+}$  в  $TiO_2$ . Різного роду катіонні і аніонні домішки, зокрема іони металів змінної валентності, також можуть слугувати центрами електронів та дірок. Центри з локалізованими носіями, якщо прийняти до уваги розподіл електронної густини по центру, можна розглядати як хімічні частинки [2].

Центри з локалізованими електронами реагують головним чином з електронно-акцепторними молекулами. Характерними продуктами взаємодії кисню з електродними центрами на поверхні оксидів являються іон-радикали  $O^{2-}$ ; розглядаються також і форми  $O^-$  як продукти дисоціації при адсорбції (фотосорбції) кисню на електронних фотоіндукованих центрах [3].

Діркові поверхневі центри реагують з воднем, CO, вуглеводнями та іншими як органічними, так і неорганічними молекулами.

Такі центри реагують з воднем і вуглеводнями (RH) за реакцією 1.4 [5-7]:



Радикали (R) в подальшому вступають в реакції окиснення з киснем з утворенням продуктів повного і неповного окиснення. Вони можуть також стабілізуватись на поверхні і рекомбінувати один з одним. Внаслідок цього мають місце реакції з утворенням більш складних вуглеводнів [7].

Разом із цим при взаємодії  $O_s^-$  з киснем для більшого числа оксидів спостерігається утворення стійкого, принаймні при низьких температурах, комплексу  $O^{3-}$ . Цей комплекс являється відновником в реакціях окиснення і забезпечує обмін між адсорбованим на решітці фотокаталізатора і газофазним киснем за реакцією 1.5 [5-7]:



### 1.3 Титан (IV) оксид як фотокаталізатор

Останніми роками, основна увага при дослідженні фотокаталітичних процесів приділяється використанню напівпровідників у якості фотокаталізаторів для видалення органічних та неорганічних забрудників з водних або газофазних систем в процесах екологічного каталізу, підготовки питної води тощо [8]. Сьогодні титан (IV)

оксид утримує домінуючі позиції в фотокатализі, хоча в якості фотокатализаторів застосовуються і інші речовини ( $\text{ZnO}$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{CdO}$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ).

З поміж інших фотокатализаторів,  $\text{TiO}_2$  вивчається найактивніше та широко застосовується на практиці у зв'язку з сильними окиснювальними властивостями в процесах розкладання органічних забрудників, супергідрофільністю, підвищеною хімічною стабільністю, довговічністю, нетоксичністю, відносно низькою вартістю та прозорістю по відношенню до видимого світла [8-11].

Висока окиснювальна ефективність  $\text{TiO}_2$  робить його придатним для розкладання органічних та неорганічних сполук при дуже низьких концентраціях, що варіюються від 0,01 до 10 ppm [8].

На фотокаталітичну активність напівпровідників значний вплив мають ряд факторів, а саме: розмір і характер поверхні, об'єм пор, порувата структура, тип кристалічної фази, доступні грані поверхні. Тому покращення фотокаталітичних властивостей шляхом варіювання зазначених факторів залишається у фокусі уваги дослідників. Структурне розмаїття також виступає фактором, який може мати суттєвий вплив на фотокаталітичну активність та властивості матеріалів на основі  $\text{TiO}_2$ . Для прикладу: сферичні 0-вимірні структури володіють високорозвиненою поверхнею, що відображається у високому рівні фотокаталітичного розкладання органічних забрудників [12].

Відомо, що фотоелектрохімічні властивості  $\text{TiO}_2$  та інших фотокатализаторів визначаються, головним чином, властивостями поверхні з наступних причин.

Активність і фотоактивність оксидів металів визначається двома властивостями поверхні [13]:

1) макроскопічні властивості, які представлені суцільною поверхнею як неперервним середовищем. Типовою величиною, яка пов'язана із макроскопічними властивостями, є електронна структура та енергія Фермі;

2) локальні мікроскопічні властивості, які представлені в специфічних місцях на поверхні, таких як поверхнево-активні центри, що формуються через дефекти на поверхні.

Невпорядкованість дефектів поверхневого шару і об'ємної фази є зовсім різною, що призводить до утворення потенціального бар'єру [13].

Переміщення зарядів через поверхню розділу фаз між електродом і електролітом визначається електричним потенціалом, розподіленим у межах поверхні розподілу. Потенційний бар'єр включає наступні складові:

1) бар'єр через шар Гельмгольца (Helmholtz layer), який сформований у шарі рідини, прилеглої до поверхні поділу фаз твердої фази і рідини;

2) шар Гойї, який розташований між шаром Гельмгольца і об'ємом рідини;

Останньою причиною є те, що сонячна енергія поглинається переважно не об'ємною фазою частинки, а поверхневим шаром товщиною 1 мкм [13].

### **1.3.1 Структурний дизайн та властивості фотокаталізаторів на основі $\text{TiO}_2$**

Нано- або мікророзмірні сферичні частинки  $\text{TiO}_2$  широко вивчаються та застосовуються. Ці сферичні структури зазвичай володіють розвиненою площею поверхні та значним об'ємом і розміром пор. Завдяки цим властивостям спостерігається збільшення активних ділянок поверхні та їх доступність, а також ступінь масопереносу в процесі адсорбції органічних забрудників. Загалом це підвищує результуючу фотокаталітичну активність у зв'язку з тим, що фотокаталітичні реакції базуються на хімічних реакціях, які мають місце на поверхні фотокаталізатора. Більше того, ці структурні характеристики підвищують світлопоглинаючу здатність матеріалів у зв'язку з підвищенням ефективності використання світла внаслідок покращення його доступу у внутрішній простір частинки [14-18].

$\text{TiO}_2$ -матеріали з одновимірною структурою, такі як трубки та волокна, проявляють унікальні властивості та переваги при їх використанні у фотокаталітичних реакціях. У волокнах та трубках, вище співвідношення площа-об'єм дає можливість для зниження ступеню рекомбінації між дірками та електронами, а також для підвищення рівня міжфазового перенесення носіїв зарядів. Обидва ці фактори здійснюють позитивний вплив на ефективність фотокаталітичних реакцій. Більше того, шляхом угруповання та структурування волокон, можна

отримати окремі плівки, що характерно лише для одновимірних структур. Волокна  $\text{TiO}_2$  знаходять застосування в широкому спектрі процесів, що включають фотокаталіз, газові сенсори та батареї тощо. Важливо зазначити, що волокнисті фотокаталізатори є перспективними матеріалами для використання їх у процесах екологічного каталізу. У практиці фотокаталітичних процесів, відділення порошкових фотокаталізаторів від розчину є дуже складним завданням, а тенденція частинок до агрегування знижує фотокаталітичну активність при циклічному використанні. Напротивагу їм, волокна можуть бути використані у вигляді плівок, що виключає проблему сепарації [13, 19-23].

При використанні у фотокаталітичних процесах трубчастих структур, також спостерігається зростання фотокаталітичної активності. Такий ефект досягається у зв'язку зі збільшенням площі поверхні внаслідок утворення каналів, а також завдяки багаторазовому відбиванню світла від стінок каналів. Структурні характеристики забезпечують значну фотокаталітичну активність трубчастих матеріалів в процесах деструкції органічних забрудників також завдяки покращенню їх дифузії до внутрішнього простору частинок. Тонкі стінки є ще однією структурною характеристикою, що впливає на активність трубчастих матеріалів на основі  $\text{TiO}_2$ : рекомбінація фотогенерованих електронів та дірок зменшується, оскільки напівтовщина стінки трубки значно менша, ніж довжина дифузії носія заряду в  $\text{TiO}_2$  [12, 20, 24-26].

Нанолісти – це нанорозмірні пластівцеподібні двовимірні структури  $\text{TiO}_2$  з гладкою поверхнею та високим співвідношенням між вимірами. Товщина нанолістів є дуже малою (1-10 нм), а площа бічної поверхні варіюється від мікрметра до кількох десятків мікрметрів. Завдяки своїй формі, нанолістовий  $\text{TiO}_2$  володіє високою прозорістю, відмінною адгезією до субстратів та високою гладкістю поверхні. Нанолістові матеріали проявляють фотокаталітичні властивості, включаючи фотокаталітичне розкладання органічних молекул, та супергідрофільність при УФ-опроміненні. Комбінація фотокаталітичних властивостей та надзвичайно гладкої поверхні робить перспективним застосування нанолістового  $\text{TiO}_2$  в якості самоочисних покриттів [12, 27-30].



Тривимірні композиційні ієрархічні поруваті структури з  $\text{TiO}_2$  володіють високими співвідношеннями площа-об'єм, що забезпечує значну перевагу при формуванні ефективних дифузійних шляхів для молекул, наприклад, органічних забрудників, всередину зерна. Також, тривимірні структуровані матеріали проявляють високі значення мобільності носіїв зарядів. Часто знаходить своє застосування на практиці кераміка, порувата структура якої модифікована часточками  $\text{TiO}_2$ . Недоліком таких матеріалів є вимивання часточок  $\text{TiO}_2$  з поверхні, внаслідок чого фотокаталітична активність з часом зменшується [31-36].

### 1.3.2 Модифікації титан (IV) оксиду

Встановлення зв'язку між атомною структурою поверхні та іншими фізичними та хімічними властивостями є найбільш важливим завданням при вивченні поверхні. Через змішування іонних та ковалентних зв'язків у метал-оксидних системах (таких як  $\text{TiO}_2$ ) структура поверхні має навіть сильніший вплив на локальні властивості хімії поверхні у порівнянні з металевими чи елементними напівпровідниками [37].

Кристали титан (IV) оксиду існують у вигляді трьох різних структур: рутилу (тетрагональна сингонія -Pbca,  $a=b=4,584$ ,  $c=2,953$ ) [38], анатазу (тетрагональна, -I4<sub>1</sub>/amd,  $a=b=3,782$ ,  $c=9,502$ ) [39] та брукіту (ромбоєдрична, -Pbca,  $a=5,436$ ,  $b=9,166$ ,  $c=5,135$ ) [40]. Серед відомих кристалічних модифікацій оксиду титану, практичне значення мають лише анатаз та рутил, при чому анатаз вважається найбільш фотокаталітично активною модифікацією.

Для алотропних модифікацій  $\text{TiO}_2$  причиною структурних відмінностей є спосіб з'єднання октаєдричних елементарних блоків  $\text{TiO}_6$ , в яких кожен атом титану октаєдрично оточений шістьма атомами кисню. Залежно від кристалічної структури, октаедри  $\text{TiO}_6$  можуть поділяти кути, грані та/або площини.

$\text{TiO}_2$  анатаз кристалізується у формі тетрагональних комірок з просторовою групою I4<sub>1</sub>/amd. Параметри кристалів  $\text{TiO}_2$  анатазу представлені в таблиці 1.1.

**Дані про кристалічну структуру  $\text{TiO}_2$  анатазу (ICSD №44882)**

Кристалічна система	Тетрагональна				
Просторова група	$I4_1/amd$				
Константа решітки (Å)	$a = b = 3,785$ $c = 9,5$				
Об'єм (Å <sup>3</sup> )	136,3				
$d_{\text{Ti-O}}$ (Å)	$2 \cdot 1,964$ $4 \cdot 1,937$				
Позиції атомів	Атом	Положення	x	y	z
	Ti	4a	0	0	0
	O	8c	0	0	0,2064

Одинична комірка містить 4 формульних одиниці, тобто 12 атомів (див. рисунок 1.1a).  $\text{TiO}_2$  анатаз включає одну катіонну позицію для атома Ti та одну аніонну позицію для атома O з кратністю 4 та 8 відповідно.  $\text{TiO}_2$  анатаз складається з деформованих октаедрів  $\text{TiO}_6$ , які поділяють 4 грані. В структурі можуть бути виділені дві відстані Ti–O. Більша відстань (1,964 Å) бере свій початок від двох зв'язків Ti–O вздовж осі c, в той час як коротша відстань (1,937 Å) бере свій початок від чотирьох зв'язків Ti–O в площині (ab). Кожен атом кисню скоординований з трьома атомами титану. 3D структура анатазу формується в результаті упаковки зигзагоподібних ланцюгів вздовж осі c (рисунок 1.1 б). Спосіб упаковки анатазу визначає густину матеріалу на рівні 3,9 г/см<sup>3</sup>. Густина анатазу є нижчою, ніж у рутилу чи брукіту, що свідчить про більшу площу поверхні для однакової маси матеріалу, вказуючи на вищий ступінь структурної відкритості. Окрім цього, упаковка зигзагоподібних ланцюгів створює вакантні зони, які здатні до розміщення гетероатомами [41].

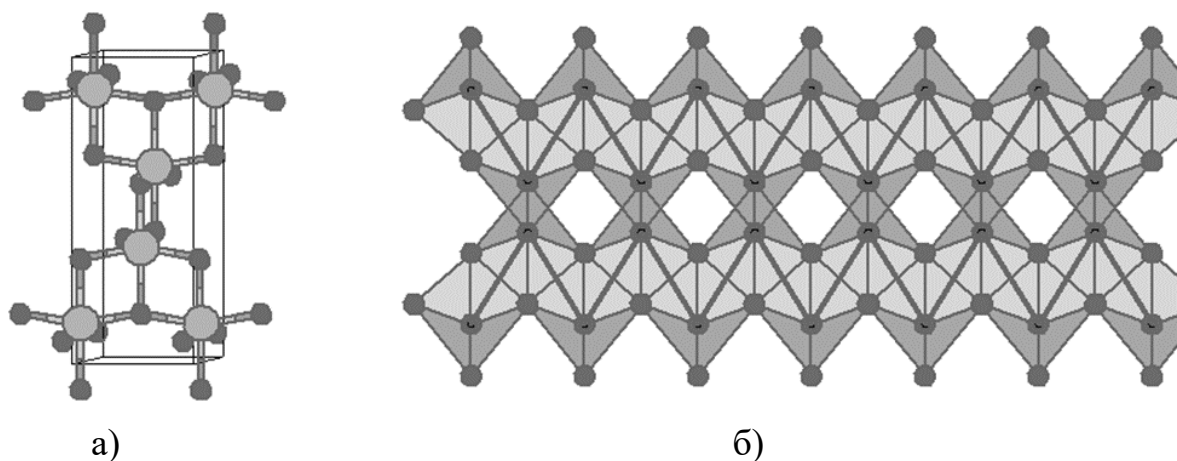


Рис. 1.1 Репрезентація структури  $\text{TiO}_2$  анатазу [41]: одинична комірка (а);  
схема з'єднань октаедрів  $\text{TiO}_6$  (б)

Відповідно до конструкції Вульфа, для  $\text{TiO}_2$  анатазу характерна рівноважна форма усіченого октаедра (рисунок 1.2 а), сформована вісьмома площинами (101) по сторонах (більш ніж 94%) та двома площинами (001) вгорі та знизу (менше 6%) [41]. Можливі форми кристалів  $\text{TiO}_2$  анатазу, які є похідними від усіченого октаедра, наведені на рисунку 1.2 а. Різні площини володіють різною енергією поверхні. Для площин з низьким індексом, порядок послаблення енергії поверхні наступний:  $(110)1,09 > (001)0,9 > (010)0,53 > (101)0,44$  [42,43]. Площина (110) є найбільш реакційно здатною поверхнею, однак площина (101) є найбільш термодинамічно-стабільною. Поверхнева енергія анатазу ймовірно пов'язана з густиною нескоординованих атомів титану на поверхні [41]. Наприклад, площина (110) містить 4 кутових скоординованих атоми титану  $\text{Ti}_{4c}$ . Площина (001) складається з 5 кутових скоординованих атомів титану  $\text{Ti}_{5c}$  (рисунок 1.2 б) та 50% насичених атомів титану  $\text{Ti}_{6c}$  (рисунок 1.2 г). Таким чином поверхнева енергія зростає зі зростанням кількості насичених атомів титану. Прагнучи до мінімізації поверхневої енергії, високореактивні поверхні зазвичай є нестабільними та швидко зникають в процесі росту кристалів. Таким чином, стабілізація площин з високою енергією є складним завданням [43].

Цікава проблема виникає при частковому перетворенні анатазу в рутил. Незрозуміло, як по відношенню один до одного розташовані ці фази в частинках. Можливо, що нуклеація стабільної рутильної фази перебігає лише на частинках

певних розміру і фази, що в результаті дає суміш часток двох кристалографічних форм, другий варіант – нуклеація стабільної фази відбувається на поверхні кожної частинки. Ця проблема стосується не лише оксиду, отриманого осадженням, але і приготовленого згідно аеросил-процесу, тобто гідролізом в паровій фазі летких хлоридів або алкоксидів титану; таким, зокрема, є Degussa P25 [41].

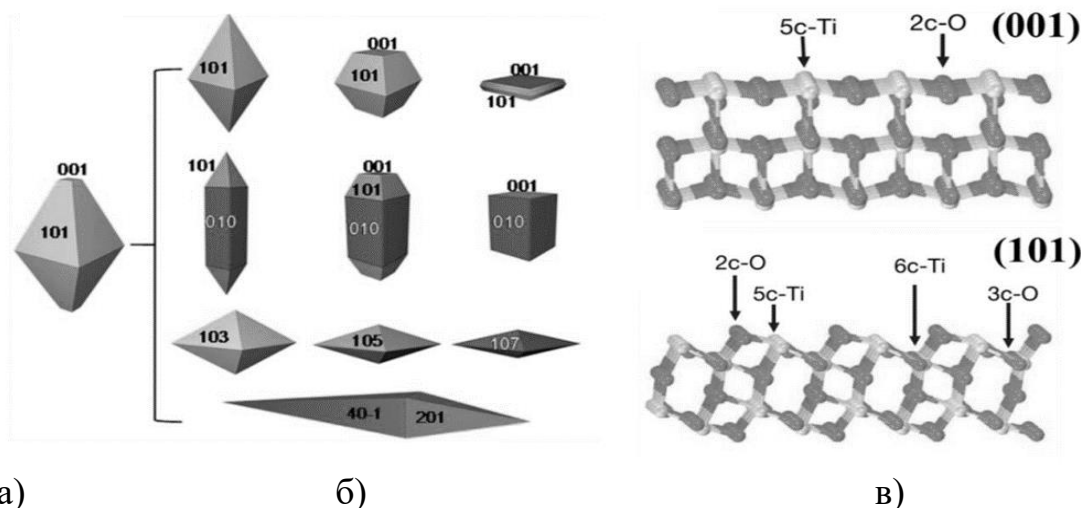


Рис. 1.2 Форми кристалів TiO<sub>2</sub> анатазу: рівноважна форма кристалу TiO<sub>2</sub> анатазу за конструкцією Вульфа (а) [41]; інші форми кристалів TiO<sub>2</sub> анатазу (б) [42]; чисті площини (001) та (101) TiO<sub>2</sub> анатазу (в) [43]

Брукіт має ромбічну сингонію і є найменш стабільною фазою, до того ж його дуже важко отримати. Ймовірно, з цієї причини брукіт рідко використовується в фотокаталітичних дослідженнях. Більшість фотокаталітичних досліджень проведено для чистого анатазу, чистого рутилу або для суміші цих двох фаз [13].

Ширина забороненої зони для кристалічних структур анатазу, рутилу і брукіту становить, відповідно, 3,2; 3,02 та 2,95 еВ [44].

Варто зазначити, що стабільність алотропних форм TiO<sub>2</sub> також залежить від розміру частинок. Рутил є термодинамічно найбільш стабільною фазою в широкому діапазоні розмірів часточок. Навідміну від рутилу, анатаз є найбільш стабільним в нанорозмірному діапазоні (<14 нм) [45]. Дослідник Q. Zhang із колегами у своїй роботі [15] дослідили, що фази анатазу і брукіту переходять у фазу рутилу при досягненні частинок певного розміру. Вважається, що рутильна фаза має слабкі

фотокаталітичні властивості, проте автори у роботі [46] з'ясували, що рутильна фаза може бути як активною так і неактивною в залежності від методу отримання зразка.

Посилення фотоактивності у анатазу може бути приписано вищому розташуванню рівня Фермі (на 0,1 eV) в порівнянні з рутилом. Крім того, може відігравати свою роль різниця в ступенях гідроксилування поверхні [47].

Еталонним фотокаталізатором на сьогодні являється  $\text{TiO}_2$  марки Degussa P25. Дослідження за допомогою рентгенофазового аналізу, спектроскопії дифузного відбиття, просвічувального і скануючого електронних мікроскопів, термосорбції та вимірювання питомої поверхні дали необхідну описову інформацію. Титан (IV) оксид цієї марки має питому поверхню близько  $50 \text{ м}^2/\text{г}$ , розмір первинних частинок близько 30 нм. Цей матеріал складається з трьох фаз: аморфної, анатазної і рутильної, причому останні дві присутні в співвідношенні 4:1. За допомогою просвічувального електронного мікроскопа показано, що його частинки являють собою суміш аморфної речовини та однієї з двох кристалічних фаз (анатазу або рутилу) [48].

Фотокаталітична активність такого матеріалу буде вищою, ніж у  $\text{TiO}_2$ , що складається з будь-якої однієї кристалографічної фази. Пояснення цьому дається на підставі збільшення величини потенціалу просторового заряду, який створюється при контакті двох фаз і завдяки присутності локалізованих електронних станів аморфної фази [49].

#### **1.4 Механізм фотокаталітичного окиснення з використанням $\text{TiO}_2$**

Фотоіндуковані процеси вивчаються в різноманітті способів, і різні способи їх застосування були розроблені з моменту першого опису. Незважаючи на відмінності в характері і використанні, всі ці процеси мають спільне походження. Напівпровідники можуть бути збуджені випромінюванням з вищою енергією, ніж ширина забороненої зони і енергією утворення електрон-діркової пари. Ця енергія може бути отримана електричним (сонячні батареї), хімічним (фотохімічний каталіз) шляхом, або за рахунок власних резервів (супер-гідрофільності) поверхні каталізатора [12].

Титан (IV) оксид це напівпровідникова сполука. Згідно сучасним уявленням, в таких сполуках електрони можуть знаходитися в двох станах: вільному (провідникова зона) і зв'язаному (валентна зона). У першому стані електрони рухаються по кристалічній решітці, що утворена катіонами  $Ti^{4+}$  і аніонами кисню  $O^{2-}$ , в другому стані – електрони, в основному, пов'язані з будь-яким іоном кристалічної решітки, і беруть участь в утворенні хімічного зв'язку [5,7,12].

Фотокаталітичні властивості  $TiO_2$  є наслідком формування фотогенерованих носіїв заряду (електронів та дірок), які формуються при адсорбції ультрафіолетового (УФ) випромінювання з інтенсивністю, що відповідає ширині забороненої зони. Заборонена зона – це різниця енергій між дном зони провідності й верхом валентної зони, для  $TiO_2$  вона складає 3,2 еВ. Ця енергія може бути доставлена квантами світла з довжиною хвилі менше 390 нм. Фотогенеровані в валентній зоні дірки дифундують до поверхні  $TiO_2$  та реагують з адсорбованими на поверхні молекулами води, внаслідок чого утворюються гідроксил радикали ( $\cdot OH$ ). Фотогенеровані дірки та гідроксил-радикали окиснюють органічні молекули на/та поблизу поверхні  $TiO_2$ . Тим часом, електрони в зоні провідності приймають участь у відновних процесах, реагуючи з молекулярним киснем повітря з наступним формуванням суперокисних радикальних аніонів ( $\cdot O_2^-$ ). Схематичне зображення процесів, що мають місце при цьому наведено на рисунку 1.3 [3,6,12].

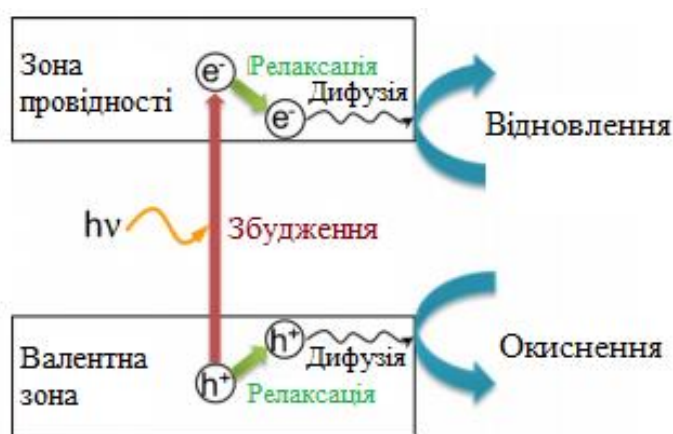


Рис. 1.3 Збудження поверхні напівпровідника [12]

Новоутворена електрон-діркова пара далі може або утворити екситон (водневоподібна квазічастинка, що представляє собою електронне збудження в

діелектрику або напівпровіднику, що складається з електрона і дірки, мігрує по кристалу і не пов'язана з перенесенням електричного заряду і маси), або рекомбінувати, або зазнати розділення з подальшим захопленням носіїв заряду на відповідних центрах в об'ємі напівпровідника або на його поверхні. Електрон і дірка провідності володіють яскраво вираженими окисно-відновними властивостями і вступають в реакції з молекулами або фрагментами різних сполук, що знаходяться на/або поблизу поверхні титан (IV) оксиду. Такі первинні реакції ініціюють ланцюжок наступних хімічних перетворень, які можуть включати як темнові реакції (які закінчуються утворенням стабільних продуктів), так і реакції з фотогенерованими електронами провідності і дірками [49].

Процес фотокаталітичного окислення на поверхні  $\text{TiO}_2$  відбувається тільки у тому випадку, якщо плівка опромінюється світлом (або іншим джерелом опромінення).

Отож, на першому етапі процесу під впливом фотона, в зоні провідності з'являється електрон, що залишає дірку у валентній зоні. На другому етапі дірки реагують з адсорбованими частинками з утворенням радикалів. Більшість радикалів є нестабільними об'єктами, вони зникають, реагуючи з іншими частками, або розкладаються. Зазвичай кінцевим продуктом є прості молекули. Якщо об'єктом фотокаталітичного окиснення є органічні сполуки, кінцевими продуктами є, в основному,  $\text{CO}_2$ , вода і малі полярні молекули. Збуджені в зоні провідності електрони створюють аніони  $\text{O}^{2-}$ , володіють високою окисною здатністю. Під дією УФ випромінювання  $\text{TiO}_2$  може окислити теоретично будь-яку органічну сполуку.

При наявності на поверхні титан (IV) оксиду мікроорганізмів активні частинки кисню, сформовані у вищезазначених реакціях, взаємодіють з клітинними мембранами, пригнічують активність ферментів, і знищують генетичні супрамолекули. Бактерицидна дія УФ/ $\text{TiO}_2$  була досліджена на багатьох небезпечних бактеріях і вірусах, відомих в лікарняній практиці. У разі *Escherichia coli*, обробка руйнує як живі клітини, так і ендотоксин, що виникають при їх загибелі. Останній ефект особливо важливий так, як ендотоксин несприятливо впливає на людину навіть в наднизькій концентрації [12].

## 1.5 Ефективність дії фотокаталізатора

Ефективність фотокаталізатора визначається квантовим виходом реакції і спектром дії фотокаталізатора. В загальному випадку, квантовий вихід фотореакції – це відношення числа молекул, що вступають в фотокаталітичну реакцію ( $N_{\text{молекул}}$ ) до числа поглинутих квантів світла ( $N_{\text{квантів}}$ ) [50]. Для напівпровідникових частинок фотокаталізатора зазвичай розглядають кілька стадій процесу:

- а) поглинання світла – народження електрон-діркових пар;
- б) дифузія електронів і дірок до поверхні напівпровідника;
- в) об'ємна рекомбінація електронів і дірок;
- г) поверхнева рекомбінація електронів і дірок;
- д) корисні реакції електронів і дірок з адсорбованими молекулами.

Квантовий вихід реакції  $\Phi$  можна представити наступним чином [50]:

$$\Phi = \frac{N_{\text{молекул}}}{N_{\text{квантів}}} = \frac{V \cdot \frac{-d[C_{\text{реактанта}}]}{dt} \Big|_{t=0}}{I_{\text{абсорбції}}} = \frac{\text{початкова швидкість реакції}}{\text{швидкість абсорбції фотонів}}$$

де  $I_{\text{абсорбції}}$  предствляє інтенсивність поглинання УФ-випромінювання поверхнею  $\text{TiO}_2$ .

Оскільки частинки  $\text{TiO}_2$  при опроміненні можуть поглинати, розсіювати або відбивати світло, то очевидно, що фотокаталізатор не може поглинути увесь потік світла. В такому випадку, ступінь абсорбції фотонів дуже важко точно оцінити. Зазвичай використовують альтернативний метод розрахунку [50].

При суспендованому режимі реалізації фотокаталітичного процесу, повна абсорбція потоку світла з джерела часточками  $\text{TiO}_2$  не може відбуватись через значне розвіювання світла та його відбивання поверхнею  $\text{TiO}_2$ . В такому випадку величина інтенсивність поглинання світла може бути виражена за допомогою співвідношення [50]:

$$I_{\text{абсорбції}} = \alpha \cdot I_{\text{джерела}}$$

де  $\alpha$  — коефіцієнт абсорбції.

Інтенсивність розсіювання світла суспензією залежить від індексу відбивання частинок ( $n_1$ ) та коефіцієнта заломлення середовища ( $n_0$ ). У випадку матеріалів, які



утворюють типову гетерогенну фотокаталітичну систему,  $n_0$  зазвичай становить 1,33 для води або водного розчину.  $n_1$  у випадку використання  $\text{TiO}_2$  у фазі рутилу складає 3,87, а у випадку анатазу – 2,5-3,0 в діапазоні випромінювання 310-380 нм. Коли  $n_0 \approx n_1$ , ступінь розсіювання світла незначний і ним можна знехтувати. Однак, у випадку коли  $n_1 > n_0$ , світло розсіюється значною мірою з втратами світлового потоку, що перевищують 50%, а фотони, які все ж абсорбуються, знаходяться в широкому діапазоні довжин хвиль [50].

В умовах загальної невизначеності оцінки кількості абсорбованих квантів світла часточками фотокаталізатора, більш корисним виявляється розрахунок фотонної ефективності,  $\xi$ , яка описує відношення кількості перетворених молекул реагента або утворених молекул продукту реакції до кількості фотонів за певної довжини хвилі [50]:

$$\xi = \frac{N_{\text{молекул реагента або продукту реакції}}}{N_{\text{фотонів в реакційному середовищі}}}.$$

Параметр  $N_{\text{фотонів}}$  також важко піддається точній оцінці.

Величина відносної фотонної ефективності,  $\xi_{\text{відн.}}$ , відноситься до стандартного фотокаталізатора та об'єкта деградації в фотокаталітичному процесі. Стандартним фотокаталітичним процесом вважається фотодеградація фенолу фотокаталізатором Degussa P25. Величина відносної фотонної ефективності,  $\xi_{\text{відн.}}$ , може бути виражена наступним чином [18]:

$$\xi_{\text{відн.}} = \frac{\frac{dc_{\text{субстрату}}}{dt}}{\frac{dc_{\text{фенолу}}}{dt}} \Big|_{t=0} = \frac{r_{\text{субстрату}}}{r_{\text{фенолу}}} \Big|_{t=0}.$$

За допомогою величини відносної фотонної ефективності,  $\xi_{\text{відн.}}$ , можна розрахувати квантовий вихід реакції ( $\Phi$ ) при відомих стандартних квантових виходах ( $\Phi_{\text{станд.}}$ ) для даного фотокаталізатора та субстрату [50]:

$$\Phi = \xi_{\text{відн.}} \cdot \Phi_{\text{станд.}}$$

Однак, на сьогодні немає надійних кореляційних зв'язків, що пов'язують активність з якою-небудь властивістю поверхні. З практики відомо, що найбільшу фотокаталітичну активність мають зразки  $\text{TiO}_2$  з кристалічною модифікацією анатаз

і не містять великої кількості домішок. Приготування активного  $\text{TiO}_2$  – предмет досвіду. Тим не менш, практично всі, хто займається прикладним фотокаталізом, володіють оригінальними методиками синтезу високоактивного  $\text{TiO}_2$ . А зразки серії Degussa P25 і Hombikat UV-100 є продуктами великотонажного виробництва. Це дає можливість використовувати фотокаталіз на  $\text{TiO}_2$  в практиці [49].

$\text{TiO}_2$  може бути нанесений на різні підкладки, такі як скло, кераміка або металеві пластинки. За останні два десятиліття було запропоновано багато методів синтезу для отримання мезопористого титан (IV) оксиду, включаючи золь-гель метод, метод шаблону, гідротермальний метод, метод термічного розчинення, УЗД-індукований метод, іонний метод у рідкій фазі, метод індукованого самозбирання у газовій фазі тощо [50].

## 1.6 Способи підвищення ефективності фотокаталізаторів на основі $\text{TiO}_2$ та процесів за його участю

### 1.6.1 Композиційні нанесені фотокаталізатори

Фотокаталізатори, що складаються з двох напівпровідників, мабуть, представляють перспективний напрям на шляху збільшення ефективності фотокаталітичного процесу, завдяки поліпшенню розподілення зарядів і розширенню діапазону видимого світла [51-54]. На рисунку 1.4 показана схема процесу фотозбудження композиційного фотокаталізатора  $\text{CdS-TiO}_2$  [52].

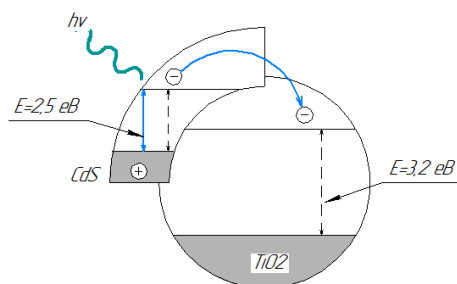


Рис. 1.4 Схема фотозбудження композиційних матеріалів  $\text{CdS-TiO}_2$  та  $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$  [52]

Дані, отримані за допомогою просвічувального електронного мікроскопу, вказують на геометричну приналежність частинок  $\text{CdS}$  поверхні  $\text{TiO}_2$ . Якщо

використовуються кванти світла менше 3,2 eV (ширина забороненої зони  $\text{TiO}_2$ ), але більше 2,5 (ширина забороненої зони  $\text{CdS}$ ), то їх енергії не вистачає для прямого порушення  $\text{TiO}_2$ , але цілком достатньо для переносу електрона з валентної зони  $\text{CdS}$  в зону провідності [52].

Відповідно до цієї схеми дірки, що утворилися у валентній зоні  $\text{CdS}$  в результаті порушення, залишаються у частинці  $\text{CdS}$ , тоді як електрон переноситься в зону провідності  $\text{TiO}_2$ . Перенесення електрона з  $\text{CdS}$  в  $\text{TiO}_2$  покращує розподілення зарядів і збільшує ефективність фотокаталітичного процесу. Розділені електрони і дірки потім можуть брати участь у процесі електронного переносу на поверхні за участю адсорбату [52].

Спектри поглинання (зняті на пропускання) композиту  $\text{CdS-TiO}_2$  вказують на захоплення електрона на  $\text{Ti}^{3+}$ . Спостерігається широка смуга поглинання в області 50-750 нм після поглинання зразком пікосекундного лазерного імпульсу з енергією 3,5 eV (355 нм). Ця смуга характерна для хімічних змін, що пов'язані із захопленням електронів на поверхні  $\text{TiO}_2$ , причому на чистих, без  $\text{CdS}$ , частках титан (IV) оксиду ця смуга не спостерігалась [52].

### 1.6.2 Сенсibiliзація поверхні барвниками

Іншим підходом до збільшення ефективності процесу збудження широкозонних напівпровідників є хемосорбція або фізична адсорбція барвників. Так само, як і в вищерозглянутому випадку, можливе розширення області діючого світла за рахунок збудження барвника довгохвильовим світлом і потім передачі заряду напівпровіднику [55-59]. Як сенсibiliзатори найчастіше використовуються тіонін, еритрозин В, еозин.

Рисунок 1.4 ілюструє стадію збудження і інжекції заряду в регенеративному сенсibiliзованому барвниками процесі. Порушення електрона в молекулі барвника призводить або до синглетного, або до триплетного збудженого стану. Якщо окиснювальний енергетичний рівень збудженого стану молекули барвника по відношенню до положення зони провідності напівпровідника виявляється більш негативним, то молекула барвника може передати електрон в зону провідності

напівпровідника. Поверхня відіграє роль гасника, що приймає електрон від збудженої молекули. Електрон далі може відновлювати акцептор (молекулу, іон тощо), адсорбований на поверхні. Для регенерації барвника-сенсibilізатора застосовується будь-яка відповідна редокс-пара. Без редокс-пари барвник витрачається, і в цьому випадку саме явище сенсibilізації може бути використано для очищення води від барвників [44,47].

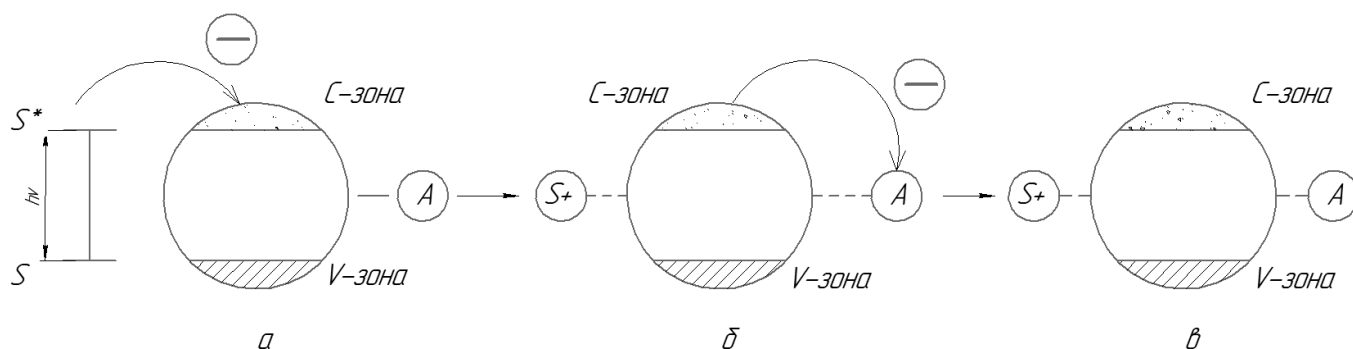
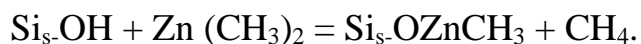


Рис. 1.5 Збудження та інжекція заряду в регенеративному сенсibilізованому барвниками процесі: збудження сенсibilізатора і перенесення електрона (а); перенесення електрона на акцептор (б); система регенерації сенсibilізатора (в)

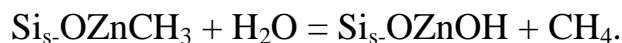
### 1.6.3 Оксидні нанесені системи

У гетерогенному фотокаталізі давно визнана важливість ролі координаційної ненасиченості поверхневих атомів (центрів). Існує безліч прикладів того, що згадані системи значно активніші, ніж масивні оксиди. Як правило, нанесені оксидні системи являють собою інертні чи малоактивні підкладки ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  та ін), що містять частинки або окремі іони перехідних металів [60-68]. У нанесених системах домішкові атоми (іони) зазвичай добре дисперговані на поверхні носія і не утворюють поверхневої фази оксиду. Особливий інтерес представляють «щеплені» системи. Цей інтерес зумовлений насамперед можливістю отримання інформації про механізми гетерогенного каталізу, зокрема фотокаталізу, використовуючи такі системи для моделювання. Їх синтезують, проводячи хімічні реакції поверхні твердого тіла з будь-якими молекулами. Наприклад, це може бути взаємодія гідрофільних силанольних груп кремнезему (кварцу, поруватого скла, силікагелю тощо) з хлоридами,

алкілпохідними, алкоголями металів, при якому протон гідрофільних силанольних груп заміщується на метал-хлоридну, метал-алкільну, метал-алкоксильну групу:



Подальша обробка парами води призводить до утворення оксидних або гідроксильних продуктів:



Навіть виходячи з цих досить простих схем, можна припустити, що такі об'єкти будуть мати більш подібні поверхневі центри в порівнянні зі звичайними просоченими або об'ємними оксидними зразками.

Нанесені оксидні системи проявляють активність в фотокаталітичних реакціях окиснення вуглеводнів. При цьому передбачалось, що нанесені іони перехідних металів знаходяться на поверхні в дуже малих кількостях (0,1-2,0 % мас.), і що їх фотокаталітична активність в реакціях окиснення вуглеводнів визначається процесами поглинання і обміну енергією в межах одного локального каталітичного центру [49].

Величина фотокаталітичної активності  $\text{TiO}_2$  в вигляді тонкої плівки залежить від структури кристалічної фази, товщини і пористості тонкої плівки. Розвинена пориста структура поверхні є дуже важливою серед цих чинників, оскільки при такій будові каталізатор пропонує набагато більшу кількість активних каталітичних центрів, ніж щільна поверхня.

#### 1.6.4 Допування $\text{TiO}_2$ йонами

За останні десятиліття і катіони, і аніони використовувались в якості допантів  $\text{TiO}_2$  з метою покращення фотокаталітичної активності [69-78]. Останнім часом, модифікація поверхні отримала багато уваги, тому що більшість органічних сполук є гідрофобними, у той час як поверхня частинки  $\text{TiO}_2$  є гідрофільною.

Сіланізація, поглинання ПАР і гідрофобні субстрати можуть сприяти перенесенню органічних сполук з розчину до поверхні частинок  $\text{TiO}_2$ . Заміщення гідроксильної групи на фтор також є багатообіцяючим заходом, щоб зменшити гідрофільний характер поверхні  $\text{TiO}_2$  частинок [71,72].

Фотокаталізатори на основі  $\text{TiO}_2$ , доповані неметалами, такими як карбон, нітроген, фосфор, сірка та фтор, широко досліджуються, оскільки введення неметалічного допанта в структуру  $\text{TiO}_2$  дозволяє здійснити керовану зміну властивостей матеріалу, зокрема [70]:

- 1) забезпечити формування термостабільної фази анатазу;
- 2) здійснити вплив на розмір частинок  $\text{TiO}_2$  та фазові співвідношення у результуючому матеріалі;
- 3) зменшення ширини забороненої зони з метою утилізації світла в видимій області спектра (зміщення границі оптичного поглинання  $\text{TiO}_2$  до більш низької енергії), що призведе до збільшення фотокаталітичної активності.

Допування йонами фтору дозволяє ефективно здійснити модифікування електронної структури  $\text{TiO}_2$  шляхом формування кисневих поверхневих вакансій за рахунок компенсації заряду між  $\text{F}^-$  та  $\text{Ti}^{4+}$ , однак без помітного впливу на оптичну абсорбцію  $\text{TiO}_2$  [71]. Допування фтором  $\text{TiO}_2$  перетворює  $\text{Ti}^{4+}$  в  $\text{Ti}^{3+}$  шляхом компенсації заряду. Існуючі  $\text{Ti}^{3+}$ -іони можуть зменшити швидкість електронно-діркової рекомбінації і, як наслідок, підвищити фотокаталітичну активність каталізатора. Експериментальні дослідження підтверджують, що допування фтором  $\text{TiO}_2$  може посилити фотокаталіз, що спричиняється створенням кисневих вакансій під дією видимого світла [72].

Окрім цього, відомо, що радіус йона фтору (0,133 нм) є подібним до радіуса йона кисню (0,132 нм) за рахунок чого ймовірно взаємне заміщення кисню фтором у кристалічній решітці кристалу  $\text{TiO}_2$  без помітного впливу на симетрію кристалічної структури [73].

Допування йонами фтору дозволяє значно сповільнити фазовий перехід анатазу в рутил, при цьому забезпечуючи підвищення концентрації  $\bullet\text{OH}$  радикалів в розчині, що в свою чергу підвищує ступінь фотодеградації органічних речовин [74,75].

Фтор в даному випадку є структуронаправляючим агентом. Відомо, що насичення розчину прекурсора фтором сприяє кристалізації фази анатазу, впливаючи на динаміку реакції та моделі зв'язування прекурсорів [76,77]. Додавання водного розчину  $\text{NH}_4\text{F}$  до розчину прекурсора титану ізопропілоксида стримує формування фази брукіту на користь формування фази анатазу та підтверджує вплив йонів фтору на селективне формування фази анатазу [76]. У випадку використання в якості прекурсора розчину  $\text{TiCl}_4$ , підвищення концентрації фтору у розчині призводить до переходу фаз рутилу в анатаз [78]. Механізм формування кристалів певної фази може розглядатися як результат угруповання октаедрів  $\text{TiO}_6$ , які є елементарними будівельними блоками кристалів  $\text{TiO}_2$ . Не існує єдиного пояснення механізму селективного формування структури анатазу під впливом йонів фтору. Однак, механізм формування анатазу в присутності йонів  $\text{SO}_4^{2-}$  може бути використаний для визначення ключових елементів процесу за участю йонів фтору [79]. Схема перебігу процесу наведена на рисунку. Спочатку гідроксильна група октаедра  $\text{TiO}_6$  взаємодіє з  $\text{SO}_4^{2-}$  (рис. 1.6 а). Інший октаедр вступає в конденсацію вздовж напрямку конверсії задля зменшення відштовхування (рис. 1.6 б). Третій октаедр конденсує по спіралі, в результаті чого утворюється анатазне ядро.

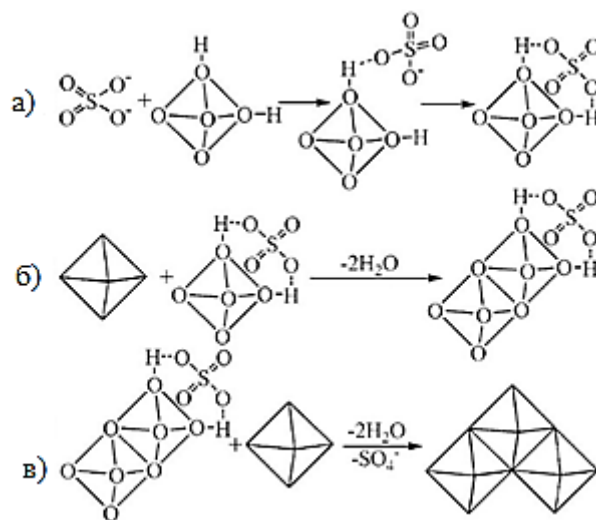
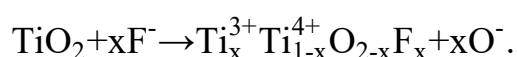


Рис. 1.6 Гіпотетичний механізм формування анатазу в присутності йонів  $\text{SO}_4^{2-}$ : взаємодія між йонами  $\text{SO}_4^{2-}$  та гідроксильними групами октаедрів  $\text{TiO}_6$  (а); два октаедри  $\text{TiO}_6$  розділяють грань в присутності  $\text{SO}_4^{2-}$  (б); ріст зигзагоподібної спіралі (в) [79]

У випадку фтору, октаедри  $\text{Ti}(\text{OH})_x\text{F}_y$  можуть утворюватися шляхом флуоролізу (у випадку використання металорганічних прекурсорів) [32] та заміщення гідроксильної групи на фтор. Фтор інгібує лінійний ріст октаедра, що призводить до формування зигзагоподібних ланцюгів. Властивості  $\text{TiO}_2$  анатазу можуть бути багато в чому визначені фтором. Підвищення концентрації фтору в розчині підвищує кристалізацію анатазу, сприяє збільшенню розмірів кристалітів та змінює морфологію фази анатазу [76, 81].

Йони фтору можуть розміщуватися як на зовнішній поверхні кристалів  $\text{TiO}_2$  [82,83] (поверхнева адсорбція), так і в об'ємі [76, 78, 84] (модифікування кристалічної решітки). У випадку поверхневої адсорбції, фтор відірає роль комплексоутворюючого агента та може бути адсорбований на поверхні  $\text{TiO}_2$  шляхом заміщення  $\text{OH}^-$ -груп. В такому випадку, фтор може впливати на властивості поверхні, зокрема адсорбцію, міжфазний заряд та перенос заряду, тим самим змінюючи властивості  $\text{TiO}_2$  [85-87].

Модифікування кристалічної решітки включає заміщення двовалентних йонів  $\text{O}^{2-}$  одновалентними йонами  $\text{F}^-$ . Дефіцит негативного заряду, спричинений заміщенням  $\text{O}^{2-}/\text{F}^-$  може бути скомпенсований відновленням  $\text{Ti}^{4+}$  до  $\text{Ti}^{3+}$  [76, 84, 88]. Компенсація заряду індукує формування йонів  $\text{Ti}^{3+}$  в об'ємі твердої фази. Додатковий електрон в йонах  $\text{Ti}^{3+}$  забезпечує утворення локалізованих станів нижче зони провідності і таким чином змінює електронну структуру  $\text{TiO}_2$  [84]:



Фактично встановлено, що підвищена фотокаталітична активність  $\text{TiO}_2$ , допованого йонами фтору, в найбільшій мірі пов'язана з генеруванням кисневих вакансій. Ці вакансії є місцем формування активних радикалів під час фотокаталітичного процесу. Отже, певна кількість електронів утримується на цих зонах захоплення. В результаті цього, фотогенеровані дірки, захоплені групами  $\text{OH}$ , значною мірою підсилюються за рахунок формування більшої кількості гідроксильних радикалів [72].

Введення фтору може бути досягнуто шляхом додавання  $\text{HF}$  або обробкою  $\text{F}_2$ . Додавання  $\text{NaF}$  (та інших розчинних солей фтору) в розчин також може призвести до утворення  $\text{Ti-F}$  зв'язків.  $\text{TiO}_2$ , допований  $\text{F}^-$  в решітці, може бути отриманий золь-гель



методом з використанням  $\text{NH}_4\text{F}$  в якості джерела фтору. При такому модифікуванні спостерігається посилення фотоактивності. F-легований і N-F-CO-допований  $\text{TiO}_2$  отримували шляхом розпилювального піролізу. Однак досі достеменно невідомо, що обумовлює підвищення фотокаталітичної активності  $\text{TiO}_2$ : флуоринація поверхні чи вбудовування фтору в кристалічну решітку  $\text{TiO}_2$ . Спостерігаються фазові перетворення анатазу в рутил і збільшення розміру часток каталізаторів при допуванні фтором, що доведено в роботі [72].

### **1.6.5 Композиційні фотокаталізатори типу «інертний носій – $\text{TiO}_2$ »**

Використання композиційних фотокаталітично активних матеріалів складу «інертний носій –  $\text{TiO}_2$ » дозволяє подолати деякі із перешкод до широкомасштабного промислового використання  $\text{TiO}_2$  як фотокаталізатора, зокрема в процесах очищення стічних вод.

Для того щоб досягти фотокаталітичної активності та ефективності в очисних процесах, часточки відносно малого розміру (4-30 нм) повинні бути рівномірно дисперговані в об'ємі очищуваної води. У зв'язку з малим розміром, дисперговані часточки  $\text{TiO}_2$  демонструють тенденцію до швидкої агрегації. В результаті перебігу агрегаційних процесів, ефективна площа поверхні, а також каталітична активність фотокаталізатора значно знижується. Беручи до уваги кристалічну будову та непористу поверхню часточок, оксид титану (IV) демонструє загалом низьку адсорбційну активність, особливо по відношенню до органічних молекул. Окрім цього, промислові стічні води в переважній більшості представлені складними багатокомпонентними системами, які містять декілька поллютантів водночас. Як наслідок, молекули в системі конкурують за заздалегіть обмежені адсорбційні центри фотокаталізатора. Окрім цього, в процесі фотокаталізу існує тенденція до утворення напівпродуктів та продуктів деградації, які потенційно можуть бути більш токсичними, навіть в порівнянні з вихідними речовинами, які вступають в фотокаталітичний процес [89].

Імобілізація часточок фотокаталізатора на поверхні інертного носія є технікою, яка володіє потенціалом для прокращення ефективності фотокаталітичних процесів. Фундаментальною концепцією даного підходу є те, що інертні носії здатні

адсорбувати молекули цільових політантив, які загалом важко адсорбуються на поверхні часточок фотокаталізатора. В результаті цього, на відносно малій відстані від фотокаталітично активного центру формується зона підвищеної концентрації політантив. Після адсорбції молекули політанта, в результаті явища поверхневої дифузії можлива міграція молекул в напрямку фотокаталітичного центра [90].

В якості матеріалів, які можуть використовуватися в якості інертних носіїв для фотокаталізаторів на основі  $\text{TiO}_2$  можуть використовуватися вуглецеві матеріали, оксиди, метали, полімери тощо [91]. Приклади таких матеріалів наведені на схемі, що зображена на рисунку 1.7.

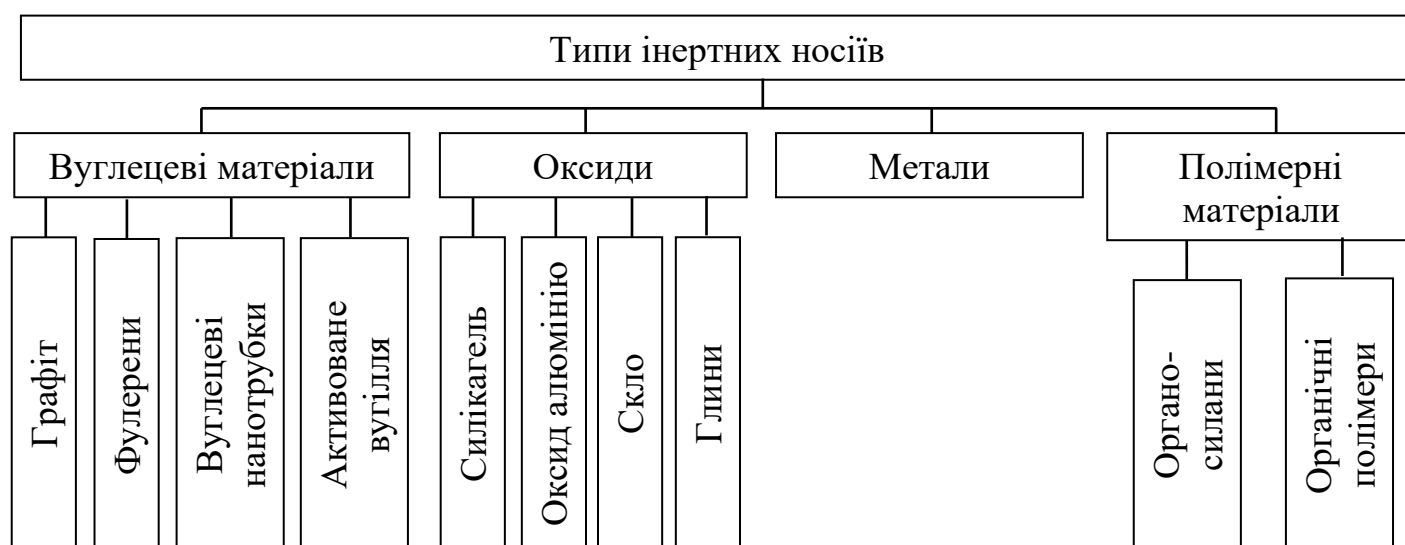


Рис. 1.7 Типи інертних носіїв для композитних фотокаталізаторів

Найбільш широко використовуються різноманітні вуглецеві матеріали. Матеріали цієї групи представлені графітом, фулеренами, вуглецевими нанотрубками [92], однак найбільш широко використовується активоване вугілля, завдяки винятковим адсорбційним властивостям, високорозвиненій поверхні, здатності адсорбувати різноманітні типи токсичних забрудників та відносній економічності в поєднанні зі здатністю до модифікації. Окрім цього, при поєднанні активованого вугілля та титан (IV) оксид спостерігається прояв синергетичного ефекту, що призводить до загального підвищення ефективності фотокаталітичного процесу. Навіть фізична суміш активованого вугілля та  $\text{TiO}_2$  демонструє наявність синергетичного впливу компонентів [93].

Щодо використання оксидів в якості носіїв для композитних фотокаталізаторів, були досліджені силікагель [94, 95], оксид алюмінію [96], скло та глини. Адсорбційні властивості матеріалів цієї групи в значній мірі залежать від їх структурних характеристик, які в свою чергу визначаються фізико-хімічними властивостями та умовами використання. Типи активних центрів на поверхні цих матеріалів, які визначають адсорбційні властивості матеріалів, відрізняються для різних типів алюмосилікатів та часто можуть бути результатом застосування модифікуючих агентів, що використовувались в процесі синтезу. У випадку натуральних глин адсорбційні властивості можуть бути нерівномірно розподілені і залежати від джерела добування породи, процесів формування та добування. Незважаючи на те, що матеріали даної групи виключно ефективні для адсорбції полютантів полярної природи, їх використання часто приводить до вторинного забруднення очищуваних вод внаслідок низької стабільності часточок [91].

Використання металевих носіїв для  $\text{TiO}_2$ -вмісних фотокаталізаторів зазвичай розглядається як спосіб впливати на селективність процесу фотодеградації. Очевидно, що метали не здатні демонструвати адсорбційні властивості, однак вони можуть бути використані з метою необоротної хемосорбції забрудників [91].

Комбінація полімерних матеріалів з  $\text{TiO}_2$  володіє значним потенціалом до використання, однак водночас існує чимало обмежень для таких матеріалів [97,98]. Використання органо-силанів та полімерів в якості інерного носія для  $\text{TiO}_2$  дозволяє отримувати високоефективні матеріали, які можуть бути використані для деградації речовин, нерозчинних у воді, наприклад пестицидів. Такі композитні матеріали володіють значними операційними перевагами для промислового застосування. Низькотемпературні методи синтезу дозволяють в значній мірі варіювати адсорбційні характеристики, форму часточок тощо. Однак, одним з основних недоліків використання полімерних носіїв в композитних матеріалах є тенденція до деструкції інертного носія в процесі фотокаталізу [91].

## 1.7 Методи синтезу титан (IV) оксиду

Фотокаталізатори на основі титан (IV) оксиду можуть бути синтезовані за допомогою багатьох методів. Нижче розглянуті найперспективніші і найпоширеніші з них.

### 1.7.1 Золь-гель метод

Золь-гель метод одержання титан (IV) оксиду поєднує процеси хімічного перетворення розчинів солей титану або титан-органічних речовин в мономерний гідроксид титану  $\text{Ti}(\text{OH})_4$  і його подальшу поліконденсацію з утворенням колоїдних частинок [99-109]. Схематичний перебіг процесів золь-гель методу наведено на рисунку 1.8.

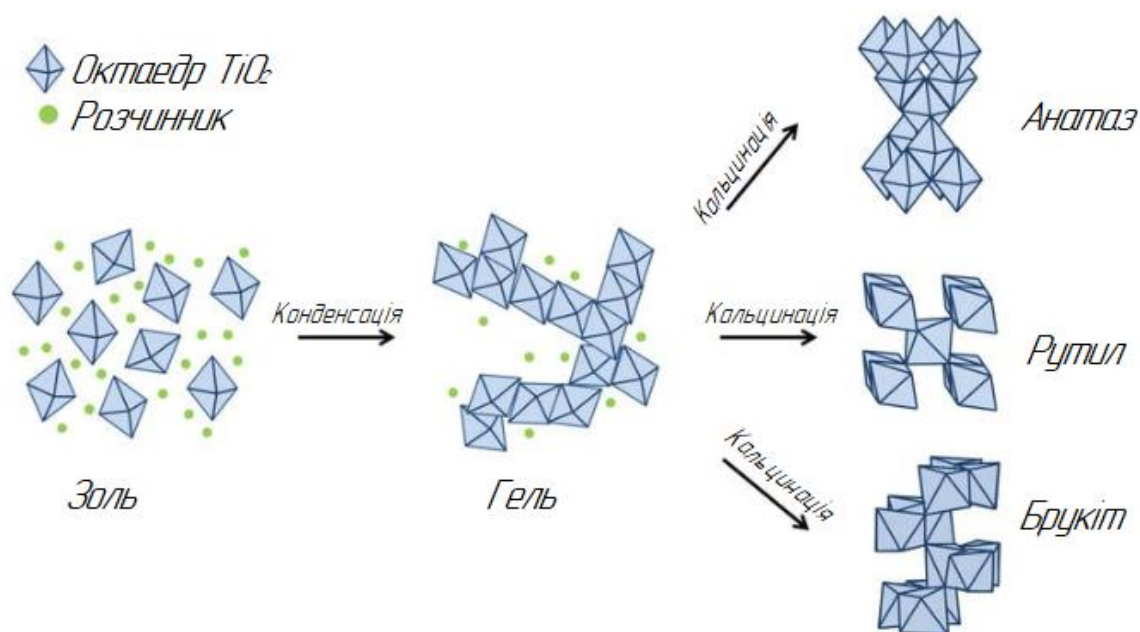
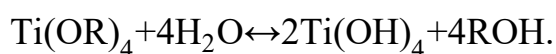
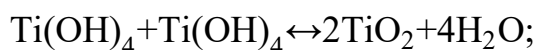


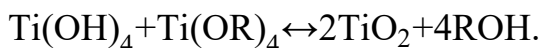
Рис. 1.8 Схематичний перебіг процесів золь-гель методу [110]

Стадія гідролізу прекурсора на прикладі металоорганічної сполуки може бути виражена рівнянням [110]:

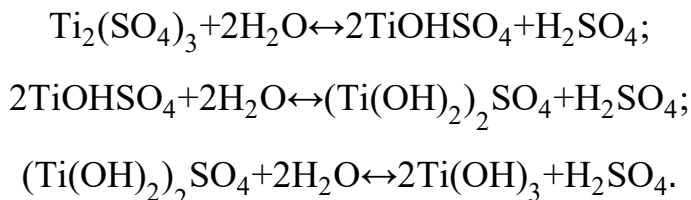


На етапі конденсації, мають місце наступні процеси [110]:

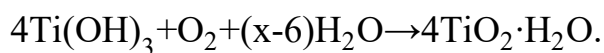




У випадку використання неорганічного прекурсора, зокрема титан (III) сульфату процеси гідролізу прекурсора можуть бути описані за допомогою наступних рівнянь [111]:



В результаті перебігу процесу гідролізу утворюється титан (III) гідроксид. Цей гідроксид нестійкий і під впливом кисню швидко переходить у форму гідратованого оксиду титану (IV) перемінного складу [112]:



У порівнянні з іншими методами золь-гель технології дають можливість впливати на структуру та морфологію частинок  $\text{TiO}_2$ , оптимізувати енергетичні затрати, а також використовувати просте і доступне технологічне обладнання.

На етапі структурного впорядкування та зростання розмірів первинних частинок відбуваються коагуляційні процеси, які призводять до їх агломерування та агрегування. Швидкість перебігу зазначених процесів впливає на дисперсність частинок, їх морфологію та текстуру матеріалу в цілому.

У більшості способів золь-гель методу, насамперед для підвищення ступеня кристалічності титан (IV) оксиду, синтезовані наночастинки прожарюють при температурі вище  $500^\circ\text{C}$  [113-115]. Це призводить до спікання наночастинок і зумовлює зменшення їх питомої площі поверхні. Очевидно, що в перспективі будуть знайдені інші більш ефективні способи реалізації золь-гель технології для одержання досконало закристалізованих наночастинок  $\text{TiO}_2$ .

### 1.7.2 Гідротермальний метод

Гідротермальний метод застосовують для одержання однорідних та добре закристалізованих наночастинок  $\text{TiO}_2$ . Синтез здійснюють у реакторі високого тиску

з використанням середовищ різного складу. В якості прекурсорів використовують широкий спектр металорганічних та неорганічних сполук титану.

Нанокристалічні порошки анатазу з розміром часточок від 8 до 38 нм були синтезовані гідротермальним методом при використанні водного розчину  $\text{TiOSO}_4$  та аморфного гелю  $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  [116]. Стабільні за температури до  $800^\circ\text{C}$  порошки  $\text{TiO}_2$  у фазі анатазу були приготовані в гідротермальних умовах за температури  $180^\circ\text{C}$  з використанням водного розчину  $\text{TiOSO}_4$  з концентрацією 0,1-0,3 моль/дм<sup>3</sup> з наступним прожарюванням за температур вище  $700^\circ\text{C}$ . [117].

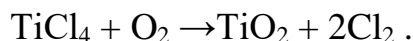
Зразки оксиду титану зі значним вмістом фази брукіту були успішно приготовані гідротермальним методом з використанням в якості прекурсору  $\text{TiCl}_3$  [118].

Нанокристалічний оксид титану з розміром часток 20-50 нм та площею поверхні 20-80 м<sup>2</sup>/г був приготований гідротермальною обробкою суміші водних розчинів  $\text{TiOSO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$  та  $\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$  [119].

### 1.7.3 Метод газофазної конденсації

Газофазна конверсія титановмісного прекурсора і утворення частинок  $\text{TiO}_2$  теж базується на золь-гель процесах. Перебіг хімічних і конденсаційних процесів при газофазному синтезі залежить від багатьох технологічних факторів: співвідношення реагентів та їх концентрації в газовому потоці, температури реакційного середовища, швидкості і турбулентності потоку [120].

Один із способів газофазного синтезу  $\text{TiO}_2$ , що використовується у промисловості, базується на спалюванні  $\text{TiCl}_4$  в атмосфері кисню (технологія CVD – Chemical Vapor Deposition) відповідно рівняння [120]:



CVD технології можуть бути використані для нанесення  $\text{TiO}_2$  плівок на поверхню інших матеріалів з метою надання їм нових фізико-хімічних властивостей [120].

### 1.8 Методи синтезу композитних фотокаталізаторів

Метод синтезу композитного фотокаталізатора, незалежно від послідовності операцій та технологічного режиму, повинні забезпечувати [91]:

1. достатню адгезію часточок фотокаталізатора до поверхні інертного носія;
2. певний розмір часточок та кристалічну структуру фотокаталізатора;
3. збереження адсорбційних властивостей інертного носія.

У більшості випадків *in-situ* формування одного з компонентів композитного матеріалу дозволяє задовільнити існуючі вимоги. Зазвичай застосовують *in-situ* формування фотокаталізатора, наприклад за допомогою золь-гель методу. Часто, такі методи вимагають термічної постобробки за високих температур в межах від 300 до 650°C. Термічна обробка в даному випадку необхідна для забезпечення фазового переходу оксиду титану в фотокаталітично активну фазу анатазу, а також для вилучення зі складу композиту розчинників та хелатних агентів. Взаємодія між часточками  $\text{TiO}_2$  та інертним носієм прогнозована та описана в літературі. Зокрема, відомо, що іммобілізація часточок  $\text{TiO}_2$  на поверхні силікагелю підвищує загальну стабільність анатазної фази [121].

Незважаючи на те, що золь-гель метод є найбільш часто використовуваним методом для синтезу композитних фотокаталізаторів завдяки простоті, відносній економічності та можливості контролювати властивості синтезованих матеріалів за допомогою варіювання умов синтезу, важливо зазначити, що етап прожарювання, який часто є ключовим для отримання фотокаталітично активної фази анатазу, може призводити до зменшення площі поверхні інертного носія, зокрема активованого вугілля. Однак, зменшення площі поверхні загалом компенсується покращенням кристалічної структури часточок фотокаталізатора. Окрім цього, в багатьох випадках можуть використовуватись температури в діапазоні нижче фазового переходу рутил-анатаз [91].

Відомі спроби приготування фотокаталітично активних композиційних матеріалів з активованим вугіллям температурно індукованим золь-гель методом без наступної кальцинації. Запропонований метод дозволяє отримувати композитні

фотокаталізатори без значних втрат площі поверхні та поруватості інертного носія [122].

Іншим широко застосовуваним підходом до приготування композитних матеріалів є гідротермальний метод. Цей метод застосовує принцип *in-situ* формування часточок  $\text{TiO}_2$  і дозволяє забезпечити потужну адгезію між часточками фотокаталізатора та інертного носія, в ролі якого зазвичай використовують активоване вугілля. В процесі синтезу композитних фотокаталізаторів гідротермальним методом спостерігають формування зв'язків  $\text{Ti-O-C}$  [123].

При реалізації гідротермального методу можливий і альтернативний підхід, наприклад *in-situ* формування вуглецевого носія, наприклад шляхом термально керованої карбонізації полівінілового спирту в атмосфері азоту [124].

З метою зменшення тривалості синтезу та апаратурного оформлення процесу приготування композитних матеріалів можуть використовуватись заздалегіть приготовані або комерційно доступні порошкм титан (IV) оксиду. В даному випадку всеодно існує необхідність залучення термічної обробки з метою забезпечення адгезії між часточками  $\text{TiO}_2$  і носія. Для зниження температури, необхідної для гарантованої адгезії компонентів композитного матеріалу, може бути використаний метод іонізованого кластерного променя (material Ionized Cluster Beam (ICB)). З метою *in-situ* іммобілізації часточок титан (IV) оксиду застосовують окиснення іонізованого кластерного променя титану киснем за температури  $250^\circ\text{C}$ . В даному випадку в якості носіїв найчастіше використовують вуглецеві волокна, а також силікагель [125].

Окрім беззаперечного впливу процесу синтезу фотокаталітично активної частини композиту, спосіб приготування активованого вугілля також в значній мірі впливає на властивості фінального матеріалу. Загалом властивості інертного носія можуть навіть визначати ступінь підвищення ефективності фотокаталітичного процесу. Наприклад, підвищення ефективності процесу деградації таких ароматичних сполук, як фенол та 4-хлорфенол, у 2,5 рази може бути досягнене у випадку використання активованого вугілля, фізично обробленого  $\text{CO}_2$  або водяною парою [91]. З іншого боку, використання хімічно обробленого активованого вугілля,



наприклад  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , не виявляє синергізму і загалом призводить до зниження загальної ефективності фотокаталітичної деструкції.

### Резюме до розділу 1

Розділ присвячений огляду методів отримання титан (IV) оксиду та композитів на його основі. Особливу увагу приділено факторам, які впливають на формування кристалічної фази анатазу титану (IV) оксиду, та способам підвищення активності фотокаталізаторів. Представлено характеристику способів синтезу титан (IV) оксиду з метою вибору найбільш раціонального.

Також проведено детальний аналіз основних аспектів синтезу композитів на основі титан (IV) оксиду з метою подолання недоліків, що мають місце при промисловому застосуванні нанодисперсних порошків  $\text{TiO}_2$ .

На основі проведеного аналізу наукової літератури визначено основні напрямки дослідницької роботи та сформульовано наукові завдання для досягнення поставленої мети.

*Результати аналізу наукової літератури, проведеного при підготовці даного розділу наведено в таких публікаціях:*

1. **Kukh A.**, Ivanenko I., Asterlin I. Composite Titanium Dioxide Photocatalytically Active Materials: Review. *Nanooptics and Photonics, Nanochemistry and Nanobiotechnology, and Their Applications* / Ed. O. Fesenko, L. Yatsenko. Cham, Switzerland: Springer proceedings in physics, 2020. Vol. 247. 624 p. P. 1-11. Іноземне видання. Видання входить до наукометричної бази SCOPUS. **ISSN:0930-8989**. *(Особистий внесок здобувача: проведення літературного пошуку та аналіз наукової літератури за темою, підготовка статті).*

## РОЗДІЛ 2

### ОБ'ЄКТИ, МЕТОДИ ТА МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕННЯ

#### 2.1 Методика синтезу чистого титан (IV) оксиду

Синтез зразків титан (IV) оксиду проводили золь-гель методом шляхом низькотемпературного гідролізу без подальшої термічної обробки. В якості прекурсора використовували розчин  $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$  (15 % мас.) у сульфатній кислоті, який доводили до значення рН 1,2 слабким розчином аміаку з рН 8, і таким чином отримували вихідний розчин [125].

##### 2.1.1 Синтез зразка $\text{TiO}_2(\text{нг})$

Вихідний розчин нагрівали до температури  $50^\circ\text{C}$  на водяній бані та витримували протягом 30 хвилин. В ході нагрівання спостерігалась опалесценція в об'ємі розчину, ймовірно пов'язана з початком кристалізації титан (IV) оксиду в об'ємі [125].

Отриману суспензію залишали на старіння протягом 7 діб при кімнатній температурі. Після цього розчин декантували та промивали на вакуум-фільтрі до зникнення реакції на сульфат іони, яку перевіряли за взаємодією з розчином  $\text{Ba}^{2+}$  [125].

Відділену у такий спосіб вологу тверду фазу  $\text{TiO}_2$  висушували в сушильній шафі за температури  $50^\circ\text{C}$  і отримували зразок  $\text{TiO}_2(\text{нг})$  [125].

##### 2.1.2 Синтез зразків $\text{TiO}_2(2\text{F})$ , $\text{TiO}_2(7\text{F})$ , $\text{TiO}_2(15\text{F})$

До вихідного розчину, перед стадією гідролізу, додавали наважку допанта ( $\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) у співвідношеннях, що наведені у таблиці 2.1.

Таблиця 2.1

Вихідні умови для синтезу допованих зразків  $\text{TiO}_2$  [125]

Зразок	Мольне співвідношення $\text{Ti}:\text{F}$	Маса наважки $\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , г
$\text{TiO}_2(2\text{F})$	1:2	0,02
$\text{TiO}_2(7\text{F})$	1:7	0,042
$\text{TiO}_2(15\text{F})$	1:15	0,15

Отриманий розчин нагрівали до температури 50°C на водяній бані та витримували впродовж 30 хвилин. В ході нагрівання спостерігалась опалесценція розчину, що, на нашу думку, пов'язано з початком кристалізації титан (IV) оксиду.

Отриману суспензію залишали на старіння протягом 7 діб при кімнатній температурі. Після цього розчин декантували та промивали на вакуум-фільтрі до зникнення реакції на сульфат-іони.

Відділену у такий спосіб вологу тверду фазу  $\text{TiO}_2$  висушували в сушильній шафі за температури 50 °C та отримували зразки  $\text{TiO}_2(2\text{F})$ ,  $\text{TiO}_2(7\text{F})$ ,  $\text{TiO}_2(15\text{F})$ .

### 2.1.3 Синтез зразка $\text{TiO}_2(\text{ос})$

Під час синтезу вихідний розчин не піддавали гідролізу, а відразу осаджували шляхом покrapлинного додавання 10 %-вого розчину  $\text{NH}_4\text{OH}$  до значення pH 9,4 при постійному перемішуванні. Розчин залишали на старіння впродовж 1 години [125].

Утворений осад промивали на вакуум-фільтрі до зникнення реакції на сульфат-іони. Промитий осад висушували у сушильній шафі за температури 50°C та подрібнювали механічним способом.

Вологий зразок  $\text{TiO}_2(\text{ос})$  до висушування був більш аморфним у порівнянні з осадами, отриманими іншими способами.

## 2.2 Методика синтезу композитів активоване вугілля – $\text{TiO}_2$

В якості носія для синтезу композитів використовували порошкове активоване вугілля марки Norit SAE SUPER, характеристики якого наведені в таблиці 2.2.

Таблиця 2.2

### Характеристика вихідного активованого вугілля марки Norit SAE SUPER [126]

Характеристика	Значення
Йодне число	1050
Адсорбція метиленового синього	28 г/100 г
Загальна площа поверхні (БЕТ)	1150 м <sup>2</sup> /г
Насипна густина	425 кг/м <sup>3</sup>
Часточки з розміром >150 мкм	3% мас.
Ефективний діаметр D <sub>50</sub>	15 мкм
pH	Лужний

### 2.2.1 Синтез композиту АВ- $\text{TiO}_2(\text{нг})$

До вихідного розчину при постійному перемішуванні додавали наважку активованого вугілля, теоретично розраховану для одержання 10%-ого вмісту  $\text{TiO}_2$  в композиті. Через 5 хв після повного змочування активованого вугілля вихідним розчином та розподілу його у об'ємі виконували контрольне вимірювання рН. У випадку відхилення рН від значення 1,2 здійснювали корекцію рН: вихідним розчином, у випадку зростання рН; розчином аміаку з рН 8, у випадку зниження рН [125].

Отриману суспензію активованого вугілля у вихідному розчині нагрівали до температури  $50^\circ\text{C}$  на водяній бані та витримували впродовж 30 хвилин.

Отриману суспензію залишали на старіння впродовж 7 діб при кімнатній температурі. Після цього розчин відмивали на вакуум-фільтрі до зникнення реакції на сульфат іони, яку перевіряли за взаємодією з розчином  $\text{Ba}^{2+}$ .

Відділену у такий спосіб вологу тверду фазу композиту висушували в сушильній шафі за температури  $50^\circ\text{C}$ .

### 2.2.2 Синтез композитів АВ- $\text{TiO}_2(2\text{F})$ , АВ- $\text{TiO}_2(7\text{F})$ , АВ- $\text{TiO}_2(15\text{F})$

До вихідного розчину, перед стадією гідролізу, окрім наважки активованого вугілля, додавали наважку допанта –  $\text{KF}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [125] у співвідношеннях, що наведені у таблиці 2.1.

З отриманою суспензією проводили аналогічні дії, як для зразка АВ- $\text{TiO}_2(\text{нг})$ .

### 2.2.3 Синтез композиту АВ- $\text{TiO}_2(\text{ос})$

Під час синтезу зразка АВ- $\text{TiO}_2(\text{ос})$  до вихідного розчину додавали наважку активованого вугілля. Отриману суспензію не піддавали стадії гідролізу, а відразу осаджували шляхом покраплинного додавання 10 %-вого розчину  $\text{NH}_4\text{OH}$  до значення рН 9,4 при постійному перемішуванні. Розчин залишали на старіння протягом 1 години [125].

Утворений осад промивали на вакуум-фільтрі до зникнення реакції на сульфат іони, яку перевіряли за взаємодією з розчином  $\text{Ba}^{2+}$ . Промитий осад висушували у сушильній шафі за температури  $50^\circ\text{C}$ .

## 2.3 Структурно-адсорбційні властивості

Порувату структуру та адсорбційні властивості синтезованих зразків  $\text{TiO}_2$  досліджували методом низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту. Дослідження проводили на приладі Quantachrome ASiQwin™. Перед кожним вимірюванням проводили десорбцію газів із пор зразків шляхом вакуумування протягом 20 годин при значенні тиску 877 Па та нагріванні зразків до 393 К. Адсорбцію азоту проводили за температури 77 К.

Розподіл пор за радіусами та об'єм мезопор розраховували за допомогою програмного забезпечення приладу Quantachrome ASiQwin™ за методом Баррета-Джойнера-Халенди (ВЖН-метод), об'єм мікропор — за  $t$ -методом, питому площу поверхні за теорією Брунауера-Еммета-Теллера.

## 2.4 Визначення точки нульового заряду сорбенту

Для визначення ТНЗ методом рівноважної рН-метрії [127] підготовлювали ряд розчинів з рН від 2 до 10. Для цього готували з фіксаналів розчини 0,01 М NaCl, 0,1 М NaOH та 0,1 М HCl. В конічну колбу поміщали 45 см<sup>3</sup> 0,01 М розчину NaCl та регулювали рН до необхідного рівня додаванням розчинів лугу та/або кислоти, відповідно до показників рН-метра. Після цього доводили об'єм розчину до 50 см<sup>3</sup> 0,01 н розчином NaCl та повторно вимірювали точне значення рН. В отриманий ряд розчинів вносили проби вугілля масою 0,1 г. Колби зберігали в темному місці 48 годин, періодично збовтуючи їх 2-3 рази на добу.

Після встановлення рівноваги повторно вимірювали значення рН розчинів. Будували графік в координатах  $\Delta\text{pH} - \text{pH}_0$  (див. Додаток 3). Точка перетину кривої з віссю ОХ і є точкою нульового заряду.

## 2.5 Адсорбційна активність

### 2.5.1 Визначення оптимальної дози адсорбенту для проведення адсорбційних досліджень

Підхід до визначення оптимальної дози адсорбенту для проведення адсорбційних досліджень з використанням різних полютантів наведено в таблиці 2.3.

**Визначення оптимальної дози адсорбенту для проведення адсорбційних досліджень**

<b>Полютант</b>	<b>Об'єм полютанта</b>	<b>Організація процесу</b>	<b>Критерій оптимальності</b>	<b>Час, хв</b>
Глюкоза	25 см <sup>3</sup>	Наважки адсорбенту зважували на аналітичних вагах, поміщали в конічні колби на 250 см <sup>3</sup> . Приливали розчин полютанта і струшували протягом визначеного часу.	Оптимальною вважається доза адсорбенту, яка забезпечує максимальне вилучення полютанта з розчину.	4 год
Метиленовий синій	25 см <sup>3</sup>	Після перебігу процесу адсорбент відділяли від розчину і визначали залишкову концентрацію полютанта.	Оптимальною вважається доза адсорбенту, яка забезпечує вилучення полютанта з розчину на рівні близькому 50%.	5 хв
Оранжево-жовтий S	25 см <sup>3</sup>			5 хв
Диклофенак натрію	25 см <sup>3</sup>			5 хв

**2.5.2 Оцінка адсорбційних властивостей адсорбентів з використанням глюкози**

Наважки зразків поміщали в конічні колби ємністю 250 см<sup>3</sup>, приливали 25 см<sup>3</sup> розчину полютанта і струшували протягом 4 год.

Після досягнення адсорбційної рівноваги адсорбент відділяли від розчину центрифугуванням, фільтруванням на вакуум-фільтрі або фільтруванням через мембранні фільтри і визначали залишкову концентрацію полютанта.

### **2.5.3 Визначення адсорбційної ємності адсорбентів по відношенню до глюкози**

Наважки адсорбенту зважували на аналітичних вагах, поміщали в конічні колби ємністю 250 см<sup>3</sup>, приливали 25 см<sup>3</sup> розчину полютанта з початковою концентрацією 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 та 1,0 % і струшували протягом 4 год. Після досягнення адсорбційної рівноваги адсорбент відділяли від розчину центрифугуванням або фільтруванням на вакуум-фільтрі і визначали залишкову концентрацію полютанта.

### **2.5.4 Оцінка адсорбційних властивостей адсорбентів з використанням метиленового синього**

Наважки адсорбенту зважували на аналітичних вагах, поміщали в конічні колби ємністю 250 см<sup>3</sup>, приливали 25 см<sup>3</sup> розчину полютанта з початковою концентрацією 100 мг/дм<sup>3</sup> і струшували протягом 15 хв. Після досягнення рівноваги адсорбент відділяли від розчину центрифугуванням, фільтруванням на вакуум-фільтрі або фільтруванням через мембранні фільтри і визначали залишкову концентрацію полютанта.

### **2.5.5 Дослідження кінетики адсорбції метиленового синього композитами активоване вугілля – TiO<sub>2</sub>**

Наважки адсорбенту зважували на аналітичних вагах, поміщали в конічні колби ємністю 250 см<sup>3</sup>, приливали 25 см<sup>3</sup> розчину полютанта з початковою концентрацією 100 мг/дм<sup>3</sup> і струшували протягом 1,0; 2,5; 5,0; 10,0 та 15,0 хв. Після завершення адсорбційного процесу адсорбент відділяли від розчину фільтруванням на вакуум-фільтрі або фільтруванням через мембранні фільтри і визначали залишкову концентрацію полютанта.

### **2.5.6 Дослідження адсорбційних властивостей композитів активоване вугілля – TiO<sub>2</sub> по відношенню до метиленового синього**

Наважки адсорбенту зважували на аналітичних вагах, поміщали в конічні колби ємністю 250 см<sup>3</sup>, приливали 25 см<sup>3</sup> розчину полютанта з початковою концентрацією 50, 100, 125, 200 та 250 мг/дм<sup>3</sup>, і струшували протягом 15 хв. Після завершення адсорбційного процесу адсорбент відділяли від розчину фільтруванням на вакуум-

фільтрі або фільтруванням через мембранні фільтри і визначали залишкову концентрацію поліютанта.

### **2.5.7 Дослідження кінетики адсорбції оранжево-жовтого S композитами активоване вугілля – $\text{TiO}_2$**

Наважки адсорбенту зважували на аналітичних вагах, поміщали в конічні колби ємністю  $250 \text{ см}^3$ , приливали  $25 \text{ см}^3$  розчину поліютанта з початковою концентрацією  $225 \text{ мг/дм}^3$  і струшували протягом 1,0; 2,5; 5,0; 10,0 та 15,0 хв. Після досягнення адсорбційної рівноваги адсорбент відділяли від розчину фільтруванням на вакуум-фільтрі або фільтруванням через мембранні фільтри і визначали залишкову концентрацію поліютанта.

### **2.5.8 Оцінка адсорбційних властивостей композитів активоване вугілля – $\text{TiO}_2$ по відношенню до диклофенаку натрію**

Наважки адсорбенту зважували на аналітичних вагах, поміщали в конічні колби ємністю  $250 \text{ см}^3$ , приливали  $25 \text{ см}^3$  розчину поліютанта з початковою концентрацією  $100 \text{ мг/дм}^3$  і струшували протягом 5 хв. Після досягнення рівноваги адсорбент відділяли від розчину фільтруванням на вакуум-фільтрі або фільтруванням через мембранні фільтри і визначали залишкову концентрацію поліютанта.

## **2.6 Фотокаталітична активність**

### **2.6.1 Дослідження фотокаталітичної активності чистого $\text{TiO}_2$ по відношенню до розчину глюкози**

Дослідження фотокаталітичних властивостей синтезованих зразків проводили з використанням модельного розчину поліютанта (глюкози).

Наважку зразка, яка забезпечує концентрацію фотокаталізатора  $0,75 \text{ г/дм}^3$ , зважену на аналітичних вагах, поміщали в стакан, додавали аліквоту розчину поліютанта (глюкози) з концентрацією 1 % мас. ( $25 \text{ см}^3$ ). Суспензію фотокаталізатора в розчині диспергували під дією ультразвуку протягом 10 хвилин, після чого вмикали УФ-лампу на 20 хвилин.



Розміщення апаратури здійснювали згідно схеми, наведеної на рисунку 2.1.

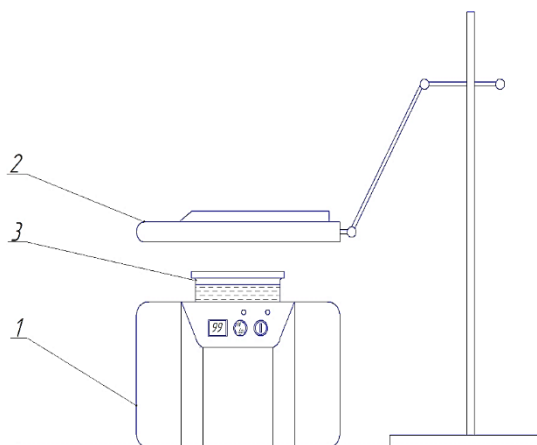


Рис. 2.1 Організація лабораторного процесу фотокаталізу: магнітна мішалка (1); УФ-лампа (2); стакан з досліджуваним розчином (3)

Після проведення процесу частинки фотокаталізатора відділяли від розчину шляхом фільтрування через паперовий фільтр «червона стрічка» або методом центрифугування.

Після фільтрування розчину, його розбавляли у 100 разів та визначали залишкову концентрацію методом йодометричного титрування.

Ступінь вилучення розраховували за формулою:

$$X = \frac{C_0 - C_i}{C_0} \cdot 100\%,$$

де  $C_0$  – початкова концентрація розчину глюкози;

$C_i$  – концентрація глюкози у розчині після опромінення, визначена титруванням.

#### 2.6.1.1 Методика йодометричного титрування

10 см<sup>3</sup> досліджуваного розчину переносили в колбу для титрування, приливали 25 см<sup>3</sup> розчину йоду концентрації 0,1 моль/дм<sup>3</sup>, а потім при перемішуванні повільно додавали 37 см<sup>3</sup> розчину NaOH концентрації 0,1 моль/дм<sup>3</sup>.

Колбу закривали годинниковим склом та витримували впродовж 30 хв в темряві. Після цього додавали HCl концентрації 0,1 моль/дм<sup>3</sup> до рН 7.

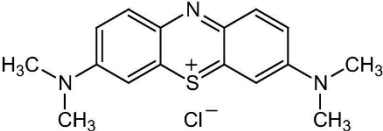
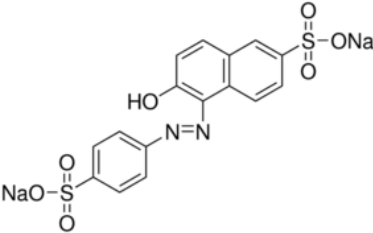
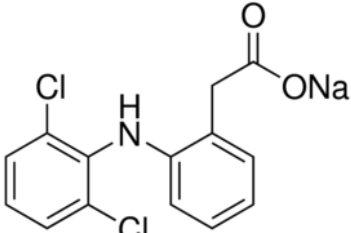
Залишок йоду титрували розчином тіосульфату натрію концентрації 0,1 моль/дм<sup>3</sup> в присутності індикатора крохмалю.

### 2.6.2 Дослідження фотокаталітичної активності зразків композитів

Дослідження фотокаталітичних властивостей синтезованих зразків проводили з використанням модельних розчинів полютантів, що наведені у таблиці 2.4.

Таблиця 2.4

#### Модельні розчини полютантів, що використані при дослідженні фотокаталітичної активності композитів

№	Назва	Структурна формула	Початкова концентрація, мг/дм <sup>3</sup>	Довжина хвилі характеристичного піка, нм
1	2	3	4	5
1	Метиленовий синій		100	664
2	Оранжево-жовтий S		225	276
3	Диклофенак натрію		100	483

Дозу фотокаталізатора вносили в циліндричний хімічний стакан, додавали аліквоту розчину полютанта 25 см<sup>3</sup> та поміщали на якірну магнітну мішалку. Одночасно з вмиканням інтенсивного перемішування розчину, вмикали джерело УФ випромінювання, вмонтоване в короб з відбиваючою внутрішньою поверхнею. Тривалість фотокаталітичного процесу становила 5 хвилин.

Після перебігу 5 хвилин, джерело УФ випромінювання і перемішування вимикали та відразу відділяли частинки фотокаталізатора від розчину за допомогою

мембранного фільтра RC з діаметром пор 0,45 мкм. Після фільтрування визначали залишкову концентрацію поллютанта фотометричним методом.

Ступінь вилучення (X, %) розраховували за формулою:

$$X = \frac{C_0 - C_i}{C_0} \cdot 100\%$$

де  $C_0$  – початкова концентрація розчину поллютанта;

$C_i$  – концентрація поллютанта у розчині після опромінення, визначена фотометрично.

### 2.6.2.1 Визначення оптимальної дози фотокаталізатора

Підхід до визначення оптимальної дози фотокаталізатора для проведення фотокаталітичних досліджень з використанням різних поллютантів наведено в таблиці 2.5.

Таблиця 2.5

#### Визначення оптимальної дози адсорбенту для проведення адсорбційних досліджень

Поллютант	Концентрація поллютанта, мг/дм <sup>3</sup>	Об'єм, см <sup>3</sup>	Організація процесу	Критерій оптимальності	Час, хв
Метиленовий синій	100	25	Наважки адсорбенту зважували на аналітичних вагах, поміщали в конічні колби на 250 см <sup>3</sup> . Приливали розчин поллютанта і струшували протягом визначеного часу. Після перебігу процесу адсорбент відділяли від розчину підходящим способом і визначали залишкову концентрацію поллютанта.	Оптимальною вважається доза адсорбенту, яка забезпечує максимальне вилучення поллютанта з розчину.	5
Оранжево-жовтий S	225	25			5
Диклофенак натрію	100	25			5

## **2.7 Експериментальні методи аналізу**

### **2.7.1 Просвічуюча електронна мікроскопія**

Електронно-мікроскопічні дослідження синтезованих зразків проводили на просвічувальному електронному мікроскопі ПЕМ-У01 у Центрі електронної мікроскопії інженерно-фізичного факультету Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського». Одержували зображення у світлому полі із збільшеннями від  $\times 50$  до  $\times 1300000$ .

Розміри частинок одержаних зразків титан (IV) оксиду визначали на просвічуючому мікроскопі ПЕМ 125К. Прискорююча напруга при роботі ПЕМ становила 80 кВт.

### **2.7.2 Скануюча електронна мікроскопія**

Електронно-мікроскопічні дослідження синтезованих зразків проводили на скануючому електронному мікроскопі ПЕМ-106И у Центрі електронної мікроскопії інженерно-фізичного факультету Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського». Одержували зображення у світлому полі із збільшеннями від  $\times 15$  до  $\times 100000$ .

### **2.7.2 Рентген-дифракційні дослідження**

Аналіз методом порошкової дифракції (ПРД) проводили за допомогою дифрактометра Ultima-IV, ф. Rigaku, (Японія), оснащеного випромінювачем високої інтенсивності, що оперує в діапазоні 20-60 кВ та 2-60 мА. Сканування було здійснено в широкому діапазоні кутів Брегга ( $-3^\circ < 2\theta < 162^\circ$ ).

Отримані XRD дифрактограми були проаналізовані за допомогою стандартних ICDD файлів. Кількісний аналіз фазового складу був проведений за допомогою бази даних PDF-2 та програмного забезпечення. Області когерентного розсіювання було розраховано з розширень ліній рентгенограм у відповідності з рівнянням Дебая-Шерера.

### **2.7.3 Комплексний термічний аналіз**

Комплексний термічний аналіз проведений в атмосфері повітря при швидкості нагріву  $10^\circ\text{C}/\text{хв}$  у діапазоні температур від 20 до  $1000^\circ\text{C}$ , використовуючи

дериватограф Q-1500D (Paulik-Paulik-Erdey, MOM, Будапешт) з диференційним термічним аналізом (ДТА) та диференційним термогравіметричним аналізом (ДТГ).

Дослідження виконано в Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В.П. Кухаря НАН України.

#### **2.7.4 Спектроскопія в інфрачервоній області**

Спектри синтезованих зразків записували за допомогою спектрометра з наступними параметрами: роздільна здатність складала  $0,5\text{ см}^{-1}$ , робочий діапазон встановлювався від  $8000$  до  $400\text{ см}^{-1}$ . При записі спектрів було використано діапазон  $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ , роздільна здатність становила  $4\text{ см}^{-1}$ , кількість сканів – 32. Зразки твердих неорганічних та органічних сполук були спресовані у таблетки з KBr (кількість зразку - 1-2% за масою). Фон записували відносно скельця KBr. Кількість сканів складала 128 або 1024. Дослідження виконано в Національному Університеті імені Тараса Шевченка.

#### **Висновки до розділу 2**

1. Наведено докладний опис методик синтезу титан (IV) оксиду та його композитів з активованим вугіллям з прекурсору титан (III) сульфату шляхом низькотемпературного гідролізу, низькотемпературного гідролізу з використанням допанта KF, а також шляхом осадження.

2. Наведено характеристику вихідного активованого вугілля, що використовувалось як вихідне при отриманні композитів.

3. Представлено інформацію щодо досліджуваних поліютантів: глюкози, барвників метиленового синього (МС) та оранжево-жовтого S (ОЖS), диклофенаку натрію (ДН).

4. Зазначено особливості дослідження структурних характеристик, фізико-хімічних властивостей, адсорбційної здатності та фотокаталітичної активності синтезованих зразків чистого та композитного титан (IV) оксиду.

*Результати експериментальних досліджень даного розділу наведено в таких публікаціях*

Статті:

1. **Kukh A.A.**, Ivanenko I.M., Astrelin I.M.  $\text{TiO}_2$  and its composites as effective photocatalyst for glucose degradation processes. *Applied Nanoscience*. 2019. Vol. 9(5), P. 677-682. Іноземне видання: Німеччина (член ЄС). Журнал цитується наукометричними базами SCOPUS і Web of Science. **ISSN:2190-5509 (E-ISSN: 2190-5517).**

*Особистий внесок здобувача: проведення синтезу зразків чистого та композитного титан (IV) оксиду, аналіз даних, отриманих при фотокаталітичному розкладанні глюкози, підготовка статті.*

За даними Scimago Journal & Country Rank предметна область Materials Science і відповідна категорія Materials Science (miscellaneous) належать до квадриля Q2:

<https://www.scimagojr.com/journalsearch.php?q=21100886227&tip=sid&clean=0>

Патенти:

1. Спосіб одержання фотокаталізатора-адсорбенту на основі оксиду титану (IV): пат. 136137 України МПК(2006.01) B01J 20/06. **Кух А.А.**, Биць О.В., Іваненко І.М., Астрелін І.М. № U 201900728; заявл. 24.01.2019; опубл. 12.08.2019, Бюл. №15. *(Особистий внесок здобувача: планування та проведення експериментальних досліджень, обробка результатів досліджень, патентний пошук, підготовка патенту).*

2. Спосіб одержання адсорбенту для поглинання іонів хрому (IV) із стічних вод: пат. 112600 України МПК(2006.01) B01J 20/06. **Кух А.А.**, Іваненко І.М., Астрелін І.М. № U 201605972; заявл. 02.06.2016; опубл. 26.12.2016, Бюл. №24. *(Особистий внесок здобувача: планування та проведення експериментальних досліджень, обробка результатів досліджень, патентний пошук, підготовка патенту).*

Конференції:

1. **Кух А.А.**, Донцова Т.А., Іваненко И.Н. (2014). Низкотемпературный синтез, фазовый состав и фотокаталитическая активность наноструктур титан (IV)

оксида. *Тези доповідей XIX Української конференції з неорганічної хімії за участю закордонних учених*. Одеса, С.163.

2. **Кух А.А., Донцова Т.А., Іваненко І.М.** (2015). Синтез  $\text{TiO}_2$  низькотемпературним методом. *Тези доповідей VII Міжнародної науково-технічної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія та сучасні технології»*. Київ, С. 153.

3. **Кух А.А., Іваненко І.М., Донцова Т.А.** (2016). Адсорбент-фотокаталізатор на основі  $\text{TiO}_2$ . *Збірник тез доповідей учасників IV Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології*. Київ, С. 21–22.

4. **Кух А.А., Іваненко І.М.** (2017). Дослідження впливу прекурсора та характеристик носія на фотокаталітичні властивості композитів «активоване вугілля –  $\text{TiO}_2$ ». *Збірник тез доповідей учасників IV Міжнародної науково-технічної конференції «Хімія та сучасні технології»*. Дніпро, С. 33-34.

5. **Kukh A.A., Ivanenko I.M.** (2019). Synthesis and perspectives of using of active carbon –  $\text{TiO}_2$  composites. *Хімічні проблеми сьогодення (ХПС-2019): збірник тез доповідей II Міжнародної (XII Української) наукової конференції студентів, аспірантів і молодих учених*. Вінниця, С. 200.

6. **Kukh A.A., Ivanenko I.M.** (2020) Activated carbon (AC) – titanium dioxide ( $\text{TiO}_2$ ) composites: effect of AC properties on photocatalytic efficiency. *XII International Conference "Electronic Processes in Organic and Inorganic Materials" (ICEPOM-12)*. Кам'янець-Подільський, Р. 195.

## РОЗДІЛ 3

## ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

## 3.1 Синтезовані зразки

Згідно методик, що описані в пунктах 2.1 та 2.2, було синтезовано серію зразків чистого  $\text{TiO}_2$ , та його композитів з активованим вугіллям марки Norit SAE SUPER. Вся інформація, що стосується особливостей синтезу отриманих зразків наведена у таблицях 3.1 та 3.2.

Таблиця 3.1

Синтезовані зразки чистого  $\text{TiO}_2$  [125]

Зразок	Назва	Особливості синтезу
1	$\text{TiO}_2(\text{нг})$	Низькотемпературний гідроліз
2	$\text{TiO}_2(2\text{F})$	Ti: F = 2:1
3	$\text{TiO}_2(7\text{F})$	Ti: F = 7:1
4	$\text{TiO}_2(15\text{F})$	Ti: F = 15:1
5	$\text{TiO}_2(\text{ос})$	Осаджений $\text{NH}_4\text{OH}$

Таблиця 3.2

Синтезовані зразки композитів активоване вугілля –  $\text{TiO}_2$  [125]

Зразок	Назва	Особливості синтезу
1	AB- $\text{TiO}_2(\text{нг})$	Низькотемпературний гідроліз
2	AB- $\text{TiO}_2(2\text{F})$	Ti: F = 1:2
3	AB- $\text{TiO}_2(7\text{F})$	Ti: F = 1:7
4	AB- $\text{TiO}_2(15\text{F})$	Ti: F = 1:15
5	AB- $\text{TiO}_2(\text{ос})$	Осаджений $\text{NH}_4\text{OH}$

В роботі також було досліджено серію зразків, що синтезована на кафедрі ТНР, В та ЗХТ раніше, і описана в статті [1].



Зразки чистого  $\text{TiO}_2$ , що синтезовані з прекурсору  $\text{TiCl}_3$  [1]

Зразок	Особливості синтезу
1	Встановлення рН вихідного розчину на рівні 0,8; низькотемпературний гідроліз протягом 7 діб; осадження амонію гідроксидом
2	Встановлення рН вихідного розчину на рівні 0,8; низькотемпературний гідроліз протягом 7 діб
3	Встановлення рН вихідного розчину на рівні 0,8; низькотемпературний гідроліз протягом 19 діб
4	Встановлення рН вихідного розчину на рівні 0,8; додавання допанту $\text{SO}_4^{2-}$ ( $\text{Ti}:\text{SO}_4^{2-}=1:2$ ); низькотемпературний гідроліз протягом 17 діб
5	Встановлення рН вихідного розчину на рівні 0,8; осадження ізопропанолом
6	Встановлення рН вихідного розчину на рівні 0,8; осадження амонію гідроксидом
7	Встановлення рН вихідного розчину на рівні 0,8; додавання допанту $\text{K}_2\text{SO}_4$ ( $\text{Ti}:\text{SO}_4^{2-}=1:2$ ); низькотемпературний гідроліз протягом 17 діб; осадження ізопропанолом
8	Встановлення рН вихідного розчину на рівні 0,8; низькотемпературний гідроліз протягом 12 діб
9	Встановлення рН вихідного розчину на рівні 0,8; додавання допанту ( $\text{Ti}:\text{F}^-=1:2$ ); низькотемпературний гідроліз протягом 10 діб

Для порівняння активності зразків з існуючим промисловим аналогом було здійснено аналіз  $\text{TiO}_2$  виробництва EVONIK Industries, марки AEROXIDE®  $\text{TiO}_2$  P25 [128].

Таблиця 3.4

Характеристика AEROXIDE®  $\text{TiO}_2$  P25 [128]

Параметр (метод визначення)	Значення
Питома площа поверхні (за методом БЕТ)	35-65 $\text{м}^2/\text{г}$
рН (4 %-вої дисперсії)	3,5-4,5
Насипна густина	Близько 130 $\text{г}/\text{дм}^3$
Вологість (2 год, 105 °C)	$\leq 1,5$ % мас.
Втрати при прожарюванні	$\leq 2,0$ % мас.
Вміст $\text{TiO}_2$	$\geq 99,5$ % мас.
Співвідношення анатаз/рутил	80/20

### 3.2 Морфологія та розмір часточок

Електронне зображення отриманого титан (IV) оксиду представлено на рисунку 3.1. На ньому видно, що часточки  $\text{TiO}_2$ , що синтезований низькотемпературним методом із прекурсора титан (III) сульфату 15%-го розчину в сульфатній кислоті, мають еліпсоїдну гладку форму, а їх розмір знаходиться в діапазоні від кількох десятків до кількох сотень нанометрів.

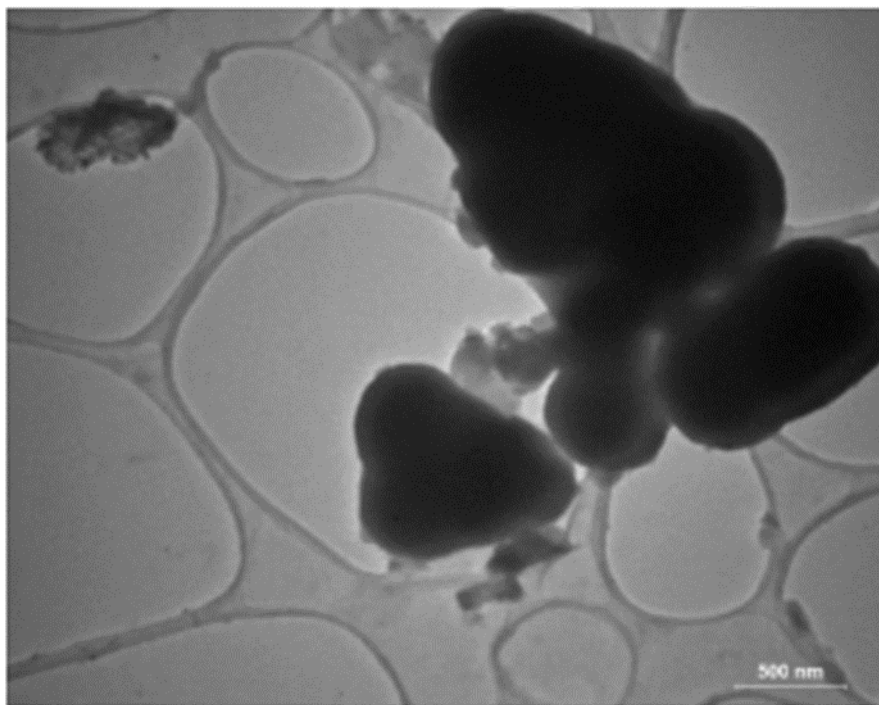


Рис. 3.1 TEM-зображення часточок  $\text{TiO}_2$

СЕМ-зображення композитів активоване вугілля –  $\text{TiO}_2$  (рисунок 3.2) свідчать, що часточки  $\text{TiO}_2$  осаджуються на поверхні активованого вугілля у вигляді нерівномірних плоских пластівців, розміри яких коливаються від кількох десятків до кількох сотень нанометрів. У зразках композитів АВ- $\text{TiO}_2(\text{нг})$  (рис. 3.2 а, 3.2 б) та АВ- $\text{TiO}_2(2\text{F})$  (рис. 3.2 в, 3.2 г) частинки  $\text{TiO}_2$  мають неоднакову форму і розмір та кріпляться до поверхні активованого вугілля поодинокі, без сильного злипання. Частинки  $\text{TiO}_2$  в композитах АВ- $\text{TiO}_2(7\text{F})$  (рис. 3.2 д, 3.2 е) та АВ- $\text{TiO}_2(15\text{F})$  (рис. 3.2 є, 3.2 ж) володіють більш округлою формою, більш рівномірні за розміром та демонструють тенденцію до агломерації. У зразку композиту АВ- $\text{TiO}_2(\text{ос})$  (рис. 3.2 з) спостерігається сильна агломерація однорідних сферичних частинок  $\text{TiO}_2$  розміром у декілька сотень нанометрів.

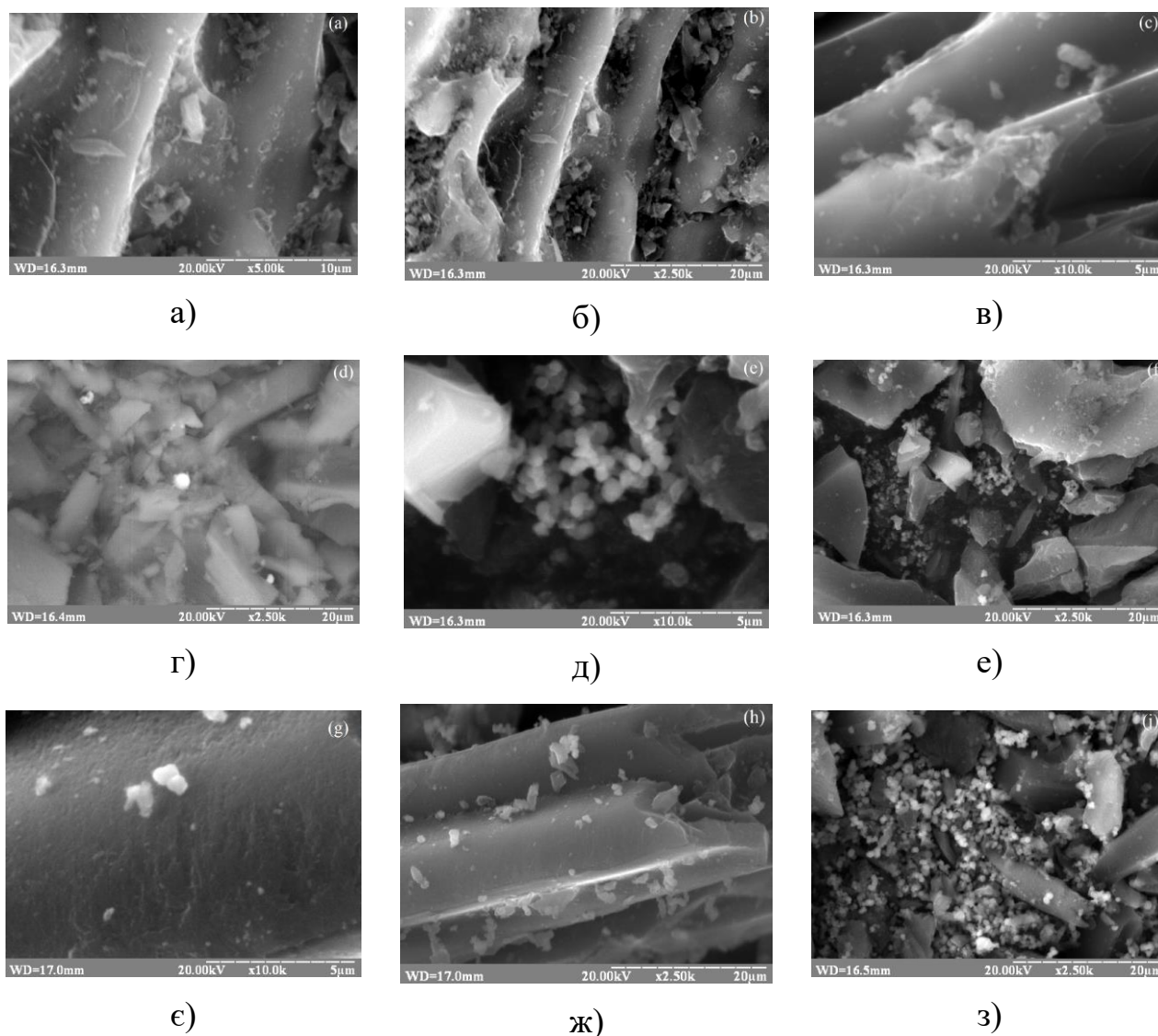


Рис. 3.2 СЕМ-зображення композитів АВ- $\text{TiO}_2(\text{нг})$  (а,б), АВ- $\text{TiO}_2(2\text{F})$  (в,г), АВ- $\text{TiO}_2(7\text{F})$  (д, е), АВ- $\text{TiO}_2(15\text{F})$  (є, ж), АВ- $\text{TiO}_2(\text{ос})$  (з)

### 3.3 Рентгенофазовий та рентгеноструктурний аналіз

Результати рентгенофазового аналізу композитів титан (IV) оксиду з активованим вугіллям представлені на рисунках 3.3-3.7 у вигляді дифрактограм.

Як видно з рисунка 3.3, фазовий склад  $\text{TiO}_2$  у зразку АВ- $\text{TiO}_2(\text{нг})$  представлений сумішшю брукіту, рутилу та аморфної фази, зі значним переважанням останньої. Розмір кристалітів зразка АВ- $\text{TiO}_2(\text{нг})$  становить 10,6 нм.

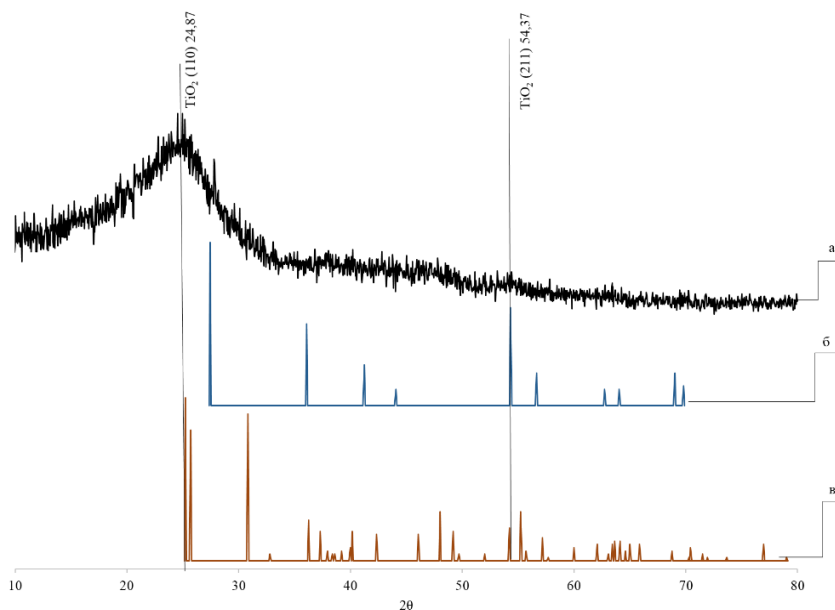


Рис. 3.3 РФА-дифрактограма зразка композиту АВ-ТіО<sub>2</sub>(нг) (а); характеристична дифрактограма фази рутилу (б); характеристична дифрактограма фази брукіту (в).

На рисунку 3.4 зображена дифрактограма зразка композиту АВ-ТіО<sub>2</sub>(2F), на якій чітко видно піки, які відповідають кристалічній фазі анатазу при значеннях кута  $2\theta$  приблизно 25,2°, 37,8°, 47,7°, 53,9° та 62,5°. Ці піки відповідно відносяться до площин анатазу (101), (004), (200), (105), (211) та (204) та індексовані у відповідності з ICDD файлом (TiO<sub>2</sub>-00-021-1272). На дифрактограмі відсутні інші піки, які могли б бути асоційовані з присутністю інших кристалічних фаз, зокрема рутилу.

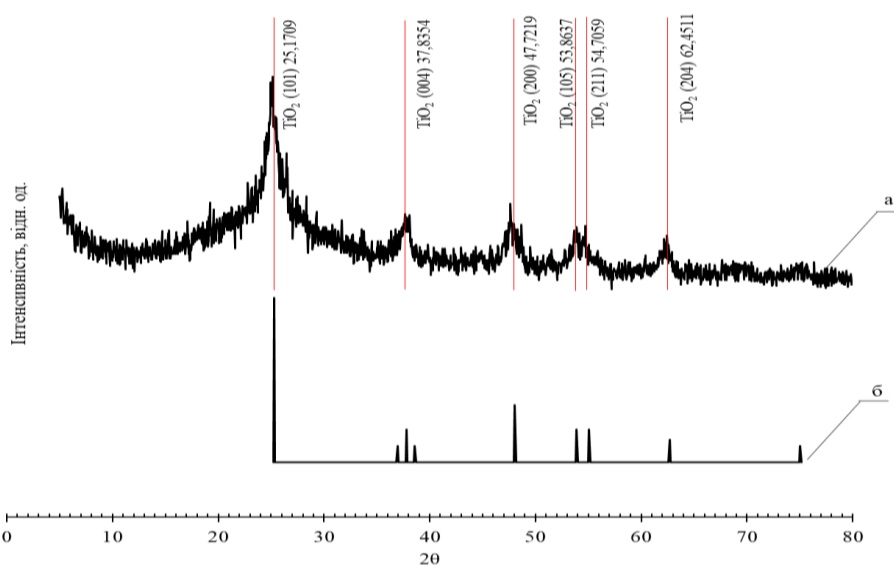


Рис. 3.4 РФА-дифрактограма зразка композиту АВ-ТіО<sub>2</sub>(2F) (а); характеристична дифрактограма фази анатазу (б).

На рисунку 3.5 зображена дифрактограма зразка композиту АВ- $\text{TiO}_2(7\text{F})$ , на якій чітко видно піки, які відповідають кристалічній фазі анатазу при значеннях кута  $2\theta$  приблизно  $25,205^\circ$ ,  $37,702^\circ$ ,  $47,61^\circ$ ,  $53,73^\circ$ ,  $62,58^\circ$  та  $75,08^\circ$ . Ці піки відповідно відносяться до площин анатазу (101), (103), (200), (105), (213) та (107) та індексовані у відповідності з ICDD файлом ( $\text{TiO}_2$ -00-021-1272). На дифрактограмі відсутні інші піки, які могли б бути асоційовані з присутністю інших кристалічних фаз, зокрема рутилу.

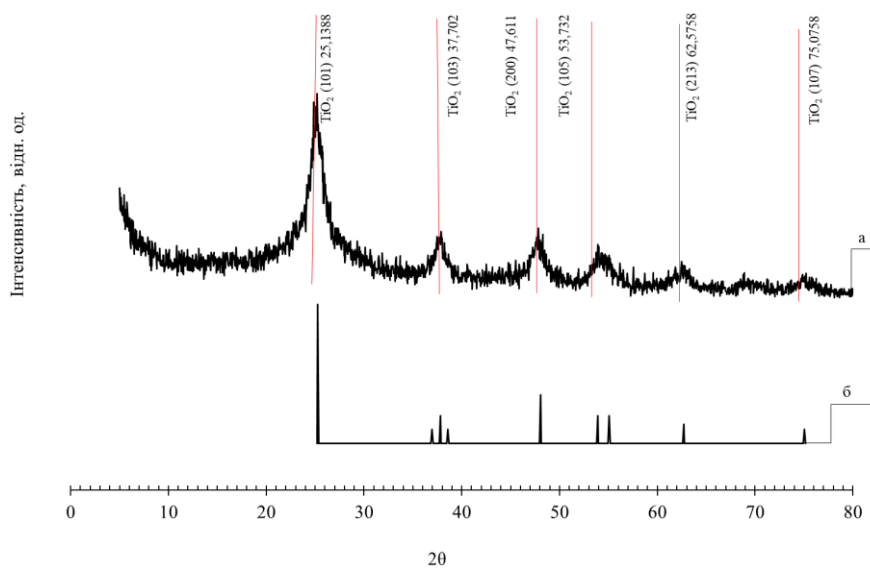


Рис. 3.5 РФА-дифрактограма зразка композиту АВ- $\text{TiO}_2(7\text{F})$  (а); характеристична дифрактограма фази анатазу (б).

На рисунку 3.6 зображена дифрактограма зразка композиту АВ- $\text{TiO}_2(15\text{F})$ , на якій чітко видно піки, які відповідають кристалічній фазі анатазу при значеннях кута  $2\theta$  приблизно  $25,2^\circ$ ,  $37,7^\circ$ ,  $47,5^\circ$ ,  $53,9^\circ$ ,  $62,2^\circ$  та  $75,1^\circ$ . Ці піки відповідно відносяться до площин анатазу (101), (103), (200), (105), (213) та (107) та індексовані у відповідності з ICDD файлом ( $\text{TiO}_2$ -00-021-1272). На дифрактограмі відсутні інші піки, які могли б бути асоційовані з присутністю інших кристалічних фаз, зокрема рутилу.

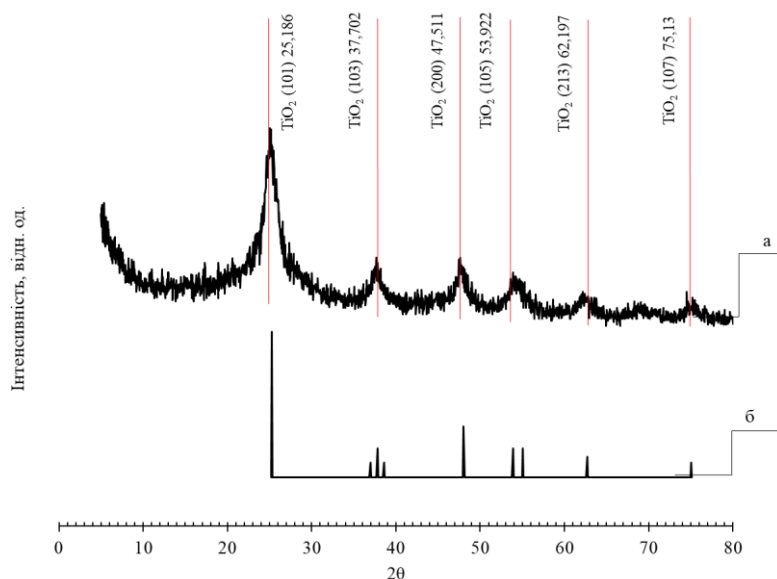


Рис. 3.6 РФА-дифрактограма зразка композиту АВ-ТiО<sub>2</sub>(15F) (а); характеристична дифрактограма фази анатазу (б).

Як видно з рисунка 3.7, фазовий склад ТiО<sub>2</sub> у зразку АВ-ТiО<sub>2</sub>(ос) представлений переважно аморфною фазою. На дифрактограмі відсутні піки, характерні для інших кристалічних фаз ТiО<sub>2</sub>. Розмір кристалітів зразка АВ-ТiО<sub>2</sub>(ос) становить 9,6 нм.

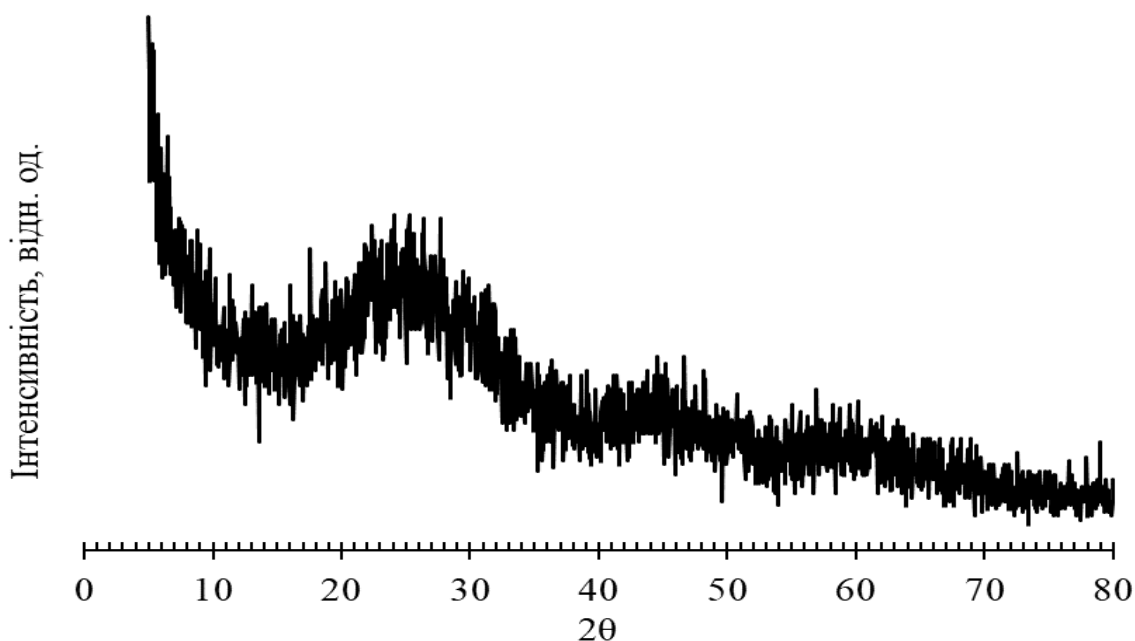


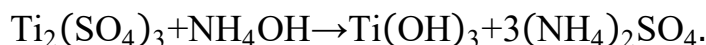
Рис. 3.7 РФА-дифрактограма зразка композиту АВ-ТiО<sub>2</sub>(ос)

Як видно на рис. 3.4-3.6, за співвідношенням кристалічних фаз зразки АВ-ТiО<sub>2</sub>(2F), АВ-ТiО<sub>2</sub>(7F), АВ-ТiО<sub>2</sub>(15F) представлені переважно фазою анатазу з відсутністю вторинних піків домішок інших фаз. РФА-дифрактограми демонструють інтенсивні дифракційні піки, характерні для ТiО<sub>2</sub> в фазі анатазу.

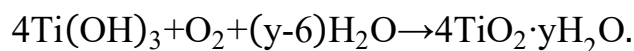
З нашої точки зору, відмінності у фазовому складі синтезованих зразків пов'язані з відмінностями у їх синтезі. Модифікування йонами фтору в процесі отримання зразків АВ- $\text{TiO}_2(2\text{F})$ , АВ- $\text{TiO}_2(7\text{F})$ , АВ- $\text{TiO}_2(15\text{F})$  зміщує рівновагу в системі в сторону формування кристалічної фази анатазу (див. рис. 3.4-3.6). Присутність йонів фтору дозволяє отримати кристалічну фазу анатазу золь-гель методом без залучення термічної обробки.

Зміщення піків по відношенню до даних ICDD ( $25,28^\circ$ ) зі зростанням кутів вказує на наявність йонів фтору в кристалічній решітці  $\text{TiO}_2$  [129].

Пряме осадження зразка АВ- $\text{TiO}_2(\text{ос})$  без стадії старіння та термічної обробки очікувано призводить до формування аморфної фази  $\text{TiO}_2$  (див. рис. 3.7). На початковому етапі, внаслідок значної доступності молекул води в розчині створюються достатні умови для гідролізу прекурсору титан (III) сульфату, однак більший вклад в процес формування  $\text{TiO}_2$  вносить обмінна реакція з розчином амонію гідроксиду [130]:



Відомо, що титан (III) гідроксид ( $\text{Ti}(\text{OH})_3$ ) нестійкий і під впливом кисню швидко окиснюється. Даний процес може бути наближено описаний рівнянням [130]:



Однак, вважається, що внаслідок осадження розчином амонію гідроксиду утворюються структури змінного складу так званого гідратованого титан (IV) оксиду, які можуть бути виражені загальною формулою:  $\text{TiO}_{(2-x)}(\text{OH})_{2x} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ , де  $y$  – зазвичай близький 1. Відомо, що в таких полііонних структурах (гідратованих аморфних титан (IV) оксидах), молекули води розташовуються на поверхні структури, в той час, як групи  $\text{OH}^-$  зв'язуються з йонами титану. Окрім цього, в полііоні, частина основних груп може замінюватися на структурні групи, утворюючи продукт полімеризації в вигляді ланцюгів різної довжини, які включають групи  $\text{OH}^-$ ,  $\text{HSO}_4^-$  та/або  $\text{SO}_4^{2-}$  та воду [131-133]. Схематичне зображення можливої структури гідратованого титан (IV) оксиду наведено на рисунку 3.8.

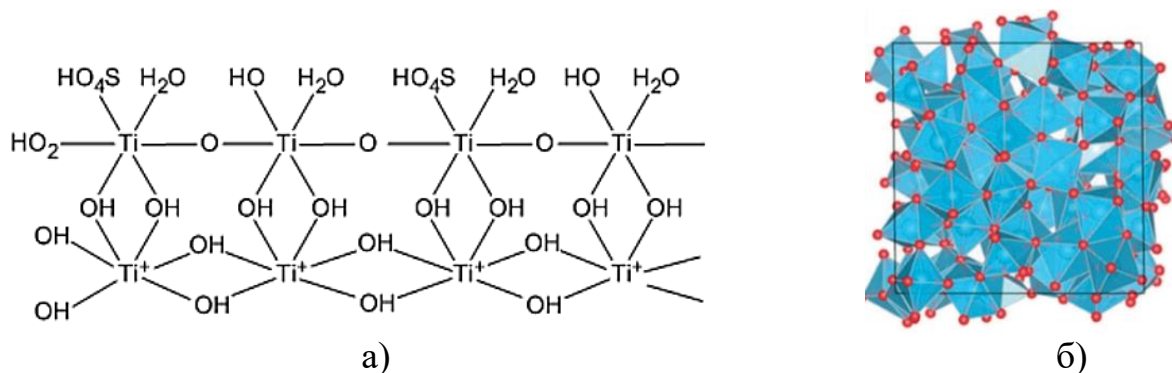


Рис. 3.8 Схематичне зображення структури аморфного  $\text{TiO}_2$ : хімічна будова полііонної структури гідратованого аморфного титан (IV) оксиду (а) [131]; кристалічна структура аморфного титан (IV) оксиду (б) [132].

Для гідратованих аморфних оксидів титану структурне упорядкування не характерне. Для аморфної фази  $\text{TiO}_2$  характерна часткова втрата октаедричної координації атомів в кристалічній решітці та утворення недоскоорденованих та перекоординованих йонів  $\text{Ti}$  внаслідок загальної невпорядкованості структури. Розміщення атомів в структурах аморфного  $\text{TiO}_2$  може бути описано як угруповання коротких ланцюгів граней та з'єднаних вершинами  $\text{Ti-O}$  октадрично-подібних структур [132,133].

На РФА-дифрактограмах таких зразків відсутні характеристичні дифракційні піки. Зазвичай РФА-дифрактограми позбавлені особливостей або мають один або два дуже широких нечітких максимуми замість дифракційних піків [131], що спостерігається на рисунку 3.7.

Повний перелік піків та характеристика кожного зразка представлені в таблиці 3.5.

Таблиця 3.5

**РФА-характеристика зразків композитів активоване вугілля –  $\text{TiO}_2$**

Назва зразка	Площина	$2\theta$ , град	I, відн. од.	Кристалічна фаза	Розмір кристалітів, нм
1	2	3	4	5	6
AB- $\text{TiO}_2$ (нг)	(110)	24,87	100,0	Брукіт+рутил+аморфна фаза	1,1
	(211)	54,37	36,5		
AB- $\text{TiO}_2$ (2F)	(101)	25,16	100,0	Анатаз	1,8
	(103)	37,83	46,1		
	(200)	47,72	26,0		



1	2	3	4	5	6
	(105)	53,75	14,0		
	(213)	62,45	39,1		
	(116)	69,14	10,5		
	(107)	75,08	14,8		
AB-TiO <sub>2</sub> (7F)	(101)	25,21	100,0	Анатаз	2,6
	(103)	37,70	46,8		
	(200)	47,61	35,0		
	(105)	53,73	28,0		
	(213)	62,58	27,8		
	(116)	69,02	14,7		
	(107)	75,08	15,5		
AB-TiO <sub>2</sub> (15F)	(101)	25,19	100,0	Анатаз	2,7
	(103)	37,70	52,4		
	(200)	47,51	34,0		
	(105)	53,92	26,0		
	(213)	62,20	26,3		
	(116)	68,89	14,4		
	(107)	75,13	7,3		
AB-TiO <sub>2</sub> (oc)	(101)	24,50	100,0	Аморфний	1,0
	(200)	45,40	46,7		
	(202)	59,92	47,2		

### 3.4 Структурно-адсорбційні характеристики

Вимірювання адсорбції азоту проводили з метою вивчення структурно-адсорбційних характеристик (питомої площі поверхні, об'єму пор та середнього розміру пор, розподілу пор за радіусами тощо) зразків чистого TiO<sub>2</sub> та його композитів з активованим вугіллям.

Шляхом математичної обробки отриманих ізотерм було розраховано питому площу поверхні ( $S_{\text{пит}}^{\text{N}_2}$ ), загальний об'єм пор ( $V_{\Sigma}$ ), об'єм мезопор ( $V_{\text{мезо}}$ ), об'єм мікропор ( $V_{\text{мікро}}$ ) та середній радіус пор ( $r_{\text{ср}}$ , нм) досліджуваних зразків.

Ізотерми, отримані методом низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту зразками чистого TiO<sub>2</sub>, а також графіки розподілу пор за радіусами наведені на рисунках 3.9-3.14.

На рисунку 3.9 представлена ізотерма адсорбції-десорбції азоту та розподіл пор за радіусами (3.9б, в) для зразка TiO<sub>2</sub>(нг). Вона не має виразної петлі гістерезису в

усьому досліджуваному діапазоні  $P/P_0$ , що є характерним для кристалічних адсорбентів, в яких відсутні мезопори.  $S_{\text{пит}}$  зразка  $\text{TiO}_2$ , одержаного методом низькотемпературного гідролізу, складає  $\sim 67 \text{ м}^2/\text{г}$ . Криві розподілу пор за радіусом (3.9б,в) для зразка  $\text{TiO}_2(\text{нг})$  вказують на присутність в зразку мезопор та незначної кількості мікропор.

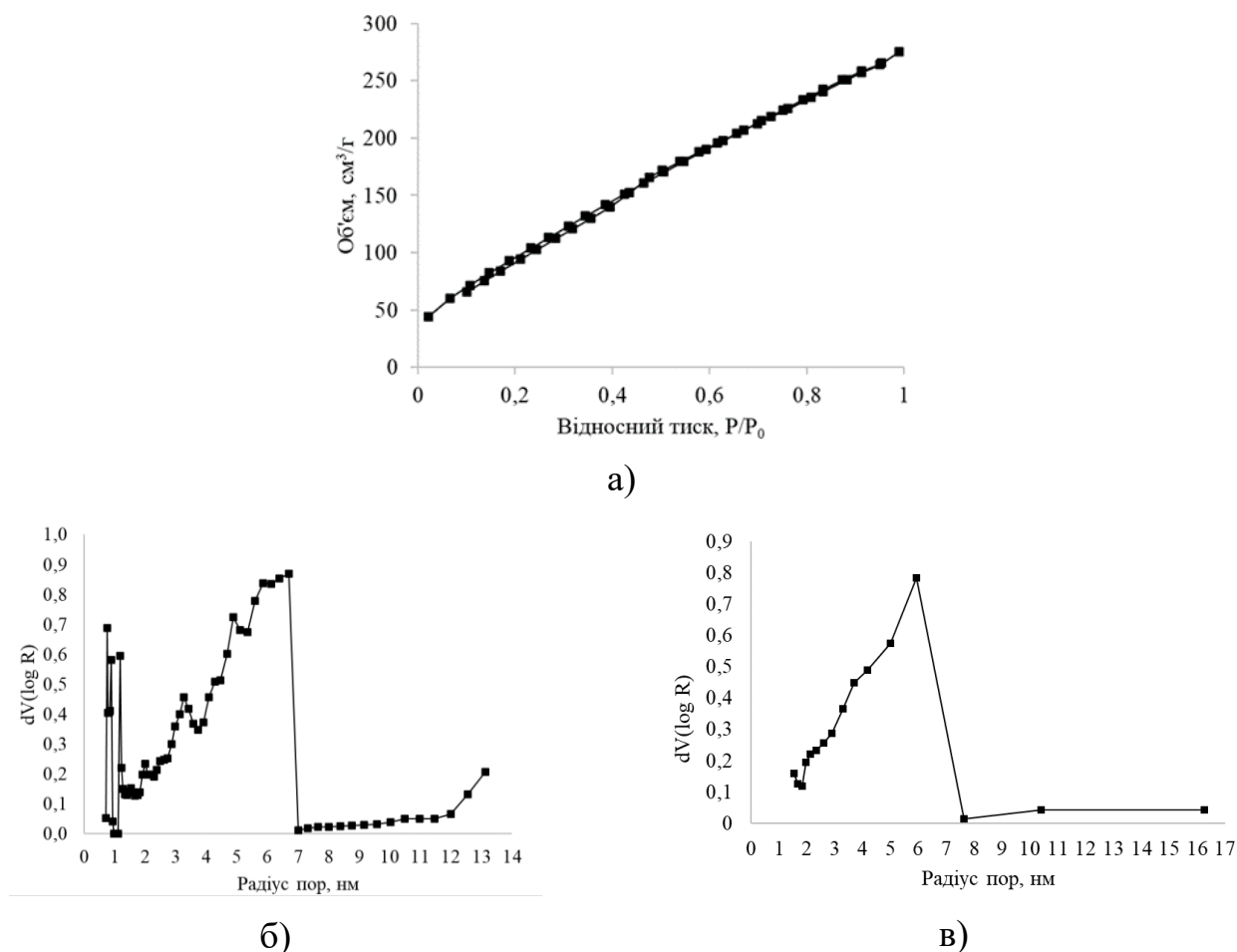


Рис. 3.9 Ізотерма адсорбції-десорбції азоту (а) та розподіл пор за радіусом (б,в) для зразка  $\text{TiO}_2(\text{нг})$

На рисунку 3.10 наведена ізотерма адсорбції-десорбції азоту та розподіл пор за радіусом для зразка  $\text{TiO}_2(2\text{F})$ . На ізотермі (див. рис. 3.10а) видно, що адсорбційна ємність чистого  $\text{TiO}_2$ , отриманого методом низькотемпературного гідролізу з допуванням фтором у співвідношенні  $\text{Ti}:\text{F}=1:2$ , у порівнянні з адсорбційною ємністю  $\text{TiO}_2(\text{нг})$ , знижується, внаслідок чого зменшується питома площа поверхні. Виміряна за цією ізотермою  $S_{\text{пит}}$  цього зразка складає  $\sim 55,35 \text{ м}^2/\text{г}$ , що на 17% менше, ніж у немодифікованого зразка  $\text{TiO}_2$ . Внаслідок модифікування змінюється також характер

розподілу пор за розмірами: порувата структура зразка представлена переважно мезо- та мікропорами (див. рис. 3.10б,в).

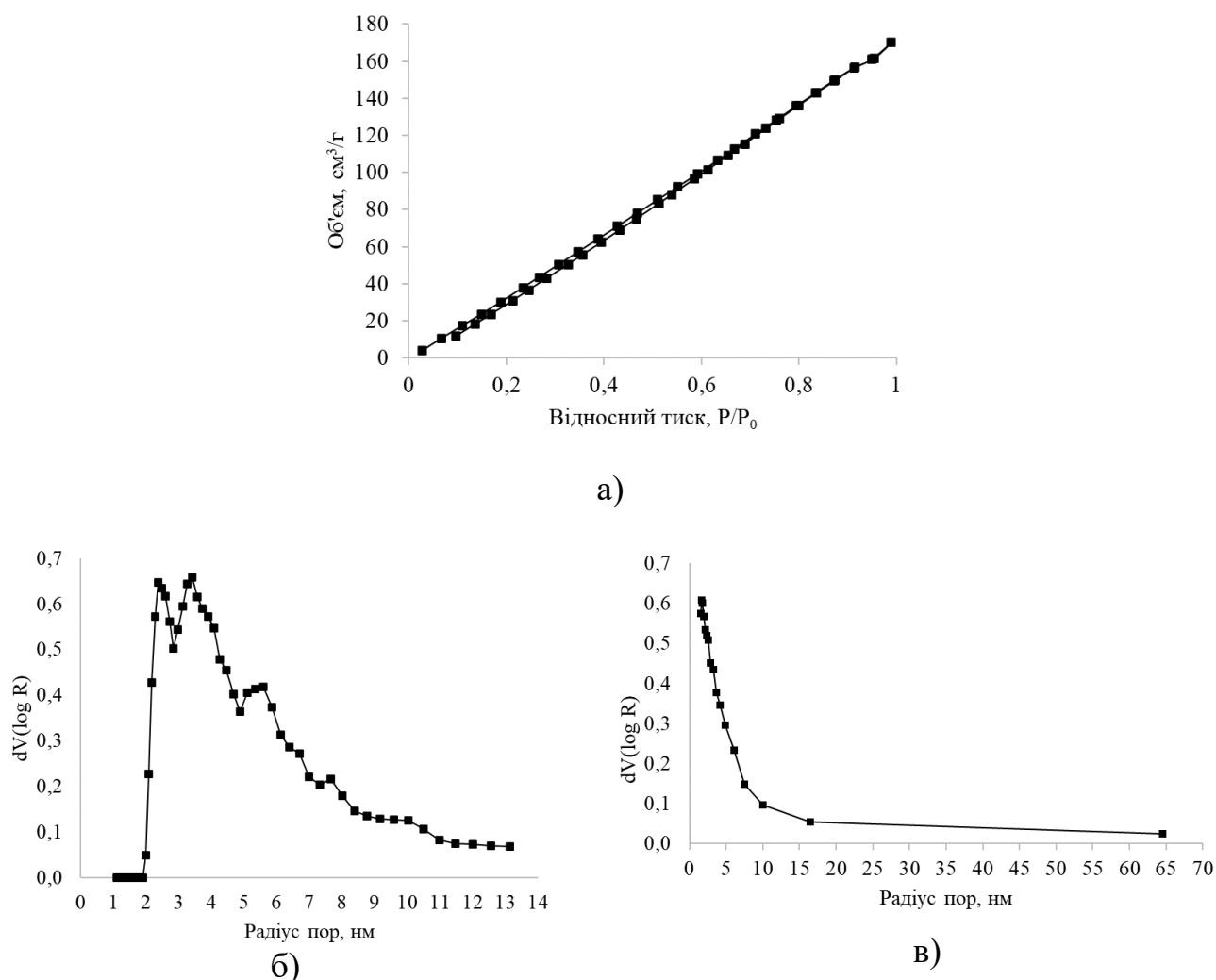


Рис. 3.10 Ізотерма адсорбції-десорбції азоту (а) та розподіл пор за радіусом (б,в) для зразка  $\text{TiO}_2(2\text{F})$

На рисунку 3.11 наведена ізотерма адсорбції-десорбції азоту та розподіл пор за радіусом для зразка  $\text{TiO}_2(7\text{F})$ . На ізотермі (див. рис. 3.11а) видно, що адсорбційна ємність чистого  $\text{TiO}_2$ , отриманого методом низькотемпературного гідролізу з допуванням фтором у співвідношенні  $\text{Ti}:\text{F}=1:7$ , у порівнянні з адсорбційною ємністю  $\text{TiO}_2(\text{нг})$  знижується, внаслідок чого зменшується питома площа поверхні. Виміряна за цією ізотермою.  $S_{\text{пит}}$  цього зразка складає  $\sim 52,91 \text{ м}^2/\text{г}$ , що на 20% менше, ніж у немодифікованого. Внаслідок модифікування змінюється також характер розподілу пор за розмірами: порувата структура зразка представлена переважно мезо- та мікропорами (див. рис. 3.11б,в).

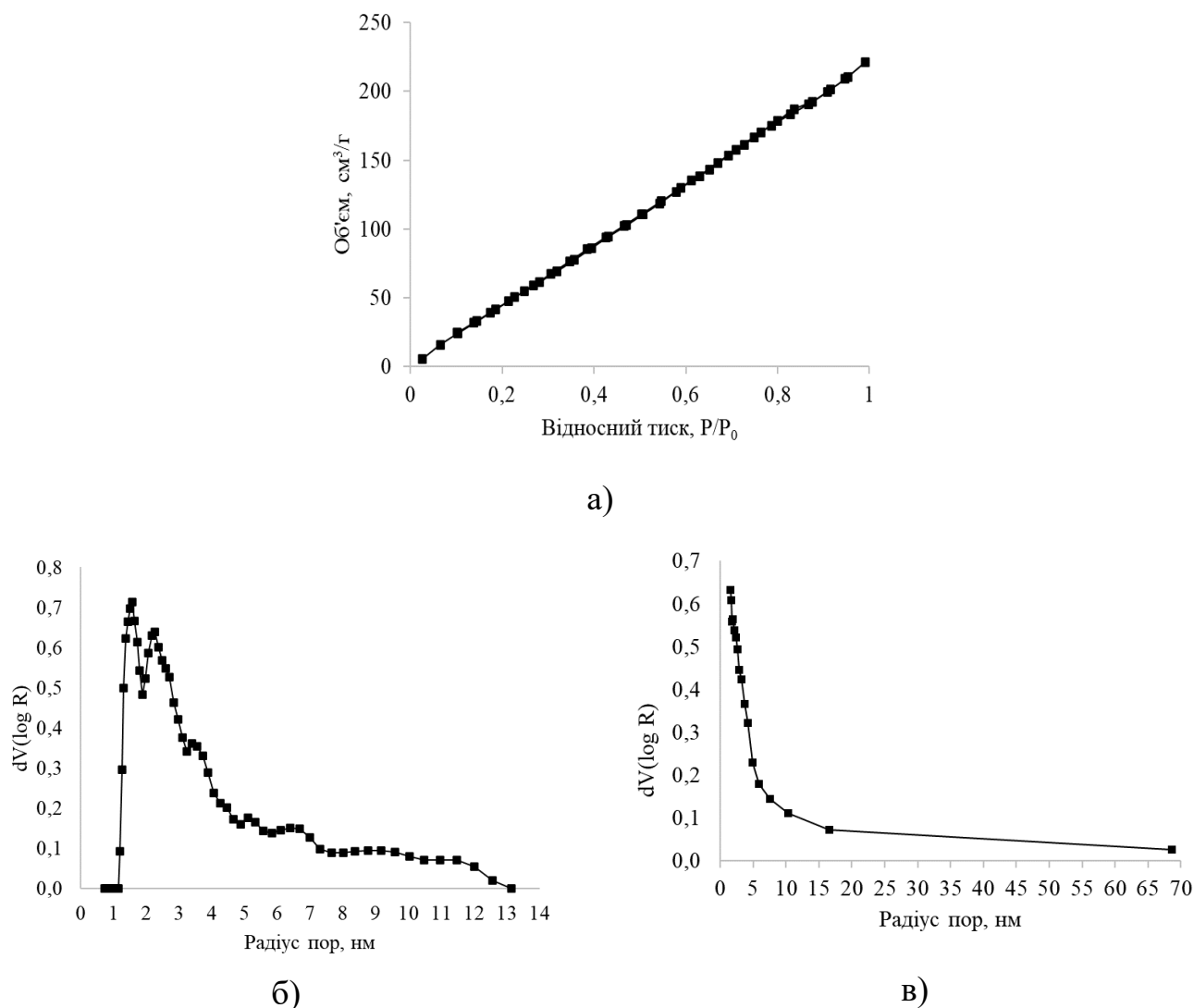


Рис. 3.11 Ізотерма адсорбції-десорбції азоту (а) та розподіл пор за радіусом (б,в) для зразка  $\text{TiO}_2(7\text{F})$

На рисунку 3.12 наведена ізотерма адсорбції-десорбції азоту та розподіл пор за радіусом для зразка  $\text{TiO}_2(15\text{F})$ . На ізотермі (див. рис. 3.12а) видно, що адсорбційна ємність чистого  $\text{TiO}_2$ , отриманого методом низькотемпературного гідролізу з допуванням фтором у співвідношенні  $\text{Ti}:\text{F}=1:15$ , у порівнянні з адсорбційною ємністю  $\text{TiO}_2(\text{нг})$  знижується, внаслідок чого зменшується питома площа поверхні. Виміряна за цією ізотермою.  $S_{\text{пит}}$  цього зразка складає  $\sim 49,07 \text{ м}^2/\text{г}$ , що на 26% менше, ніж у немодифікованого зразка  $\text{TiO}_2$ . Внаслідок модифікування змінюється також характер розподілу пор за розмірами: порувата структура зразка представлена переважно мезо- та мікропорами (див. рис. 3.12б,в).

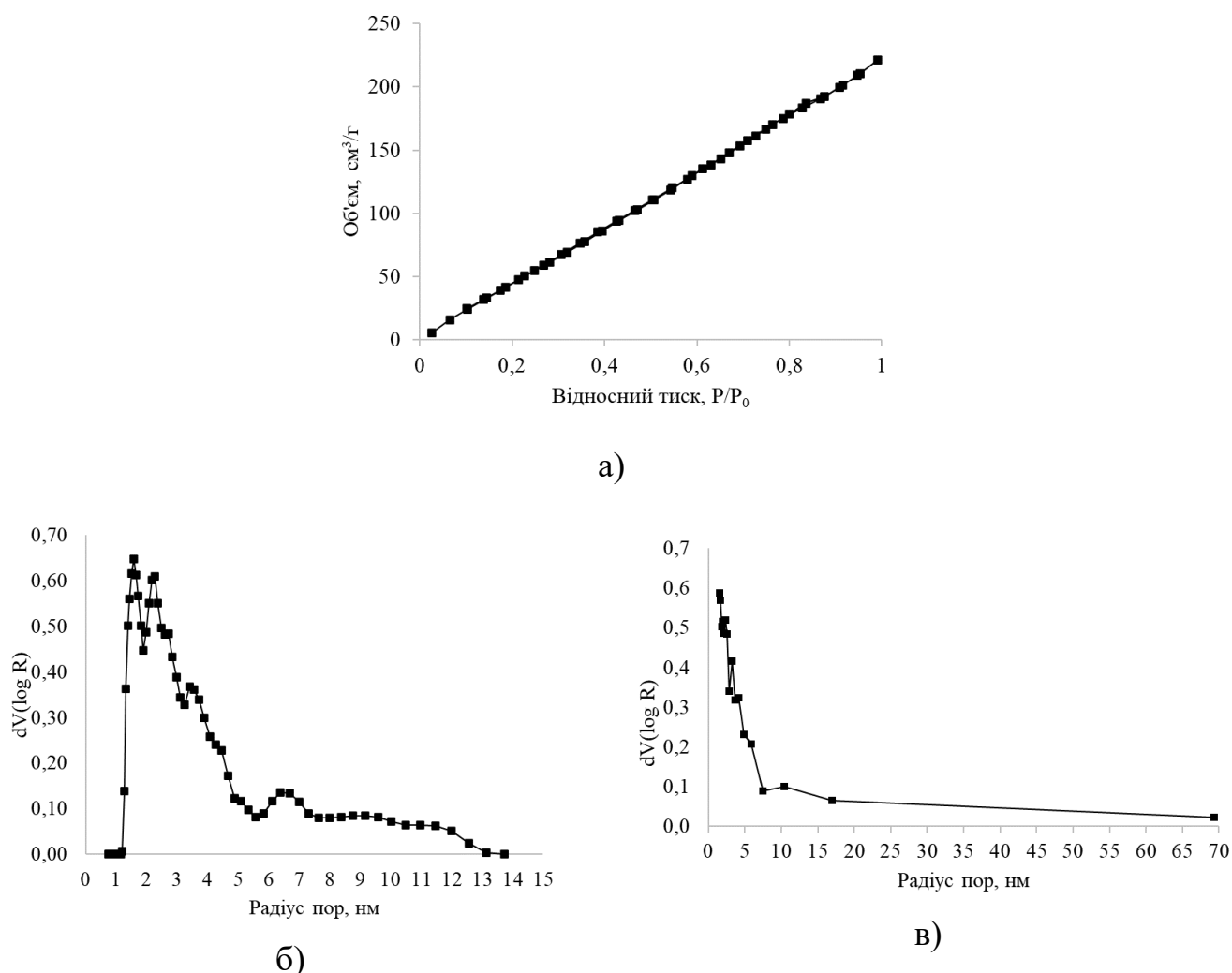


Рис. 3.12 Ізотерма адсорбції-десорбції азоту (а) та розподіл пор за радіусом (б,в) для зразка  $\text{TiO}_2(15\text{F})$

На рисунку 3.13 наведена ізотерма адсорбції-десорбції азоту та розподіл пор за радіусом для зразка  $\text{TiO}_2(\text{ос})$ . На ізотермі (див. рис. 3.13а) видно, що адсорбційна ємність чистого  $\text{TiO}_2$ , отриманого методом осадження, у порівнянні з адсорбційною ємністю  $\text{TiO}_2(\text{нг})$  є нижчою. Зразок володіє значно меншою питомою площею поверхні у порівнянні зі зразками, отриманими методом низькотемпературного гідролізу. Виміряна за цією ізотермою.  $S_{\text{пит}}$  цього зразка складає  $\sim 23 \text{ м}^2/\text{г}$ , що на 65% менше, ніж у немодифікованого зразка  $\text{TiO}_2$ . Порувата структура зразка представлена переважно мезо- та мікропорами (див. рис. 3.12б,в), хоча форма ізотерми (рис. 3.13а) більш характерна для мезопоруватих адсорбентів.

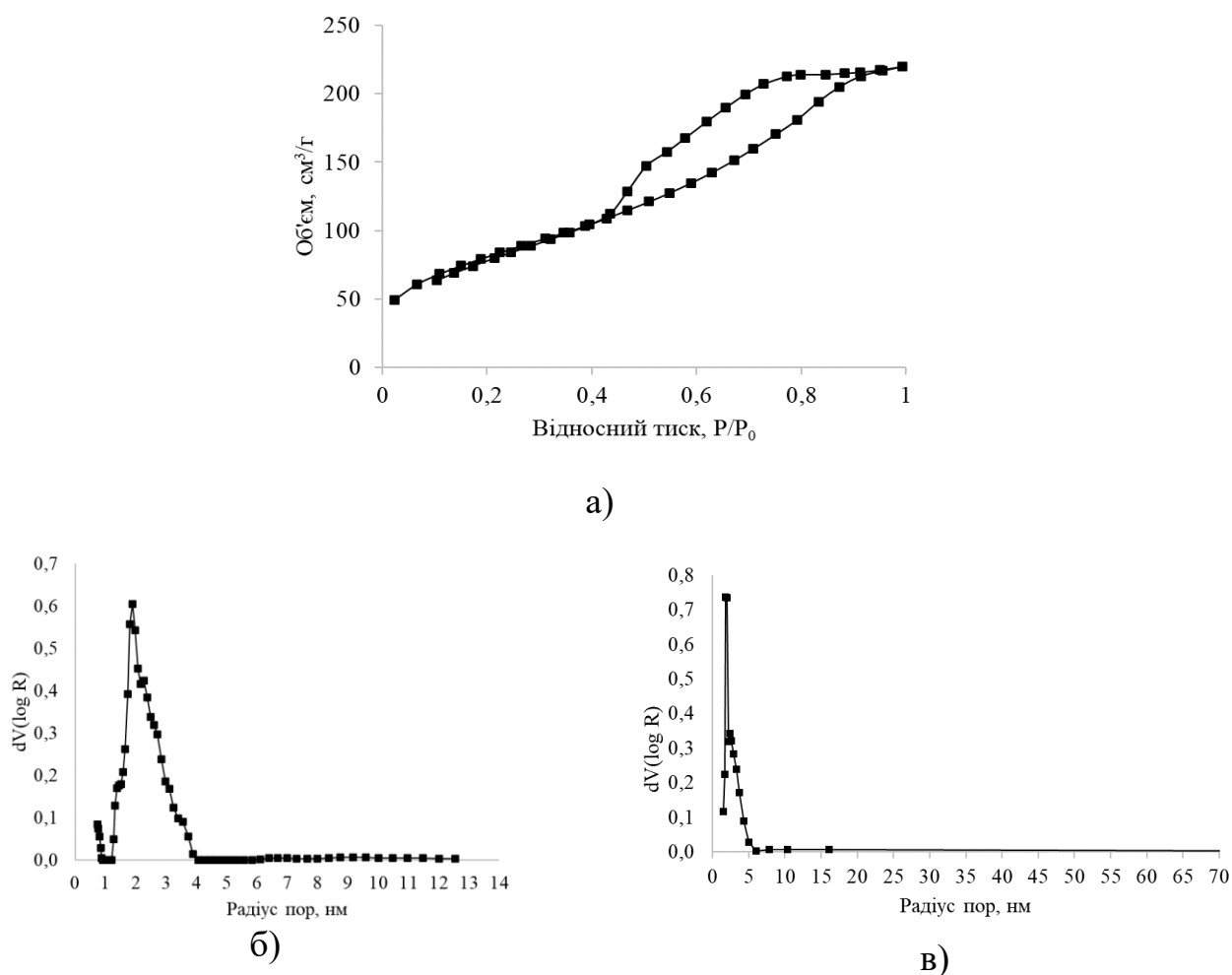


Рис. 3.13 Ізотерма адсорбції-десорбції азоту (а) та розподіл пор за радіусом (б,в) для зразка  $\text{TiO}_2(\text{oc})$

Шляхом математичної обробки отриманих ізотерм було розраховано питому площу поверхні ( $S_{\text{пит}}^{\text{N}_2}$ ), загальний об'єм пор ( $V_{\Sigma}$ ), об'єм мезопор ( $V_{\text{мезо}}$ ), об'єм мікропор ( $V_{\text{мікро}}$ ) та середній радіус пор ( $r_{\text{ср}}$ , нм). Результати розрахунків наведено у таблиці 3.6.

Таблиця 3.6

### Структурні характеристики чистого $\text{TiO}_2$

Зразок	$S_{\text{пит}}^{\text{N}_2}, \frac{\text{м}^2}{\text{г}}$	$V_{\Sigma}, \frac{\text{см}^3}{\text{г}}$	$V_{\text{мезо}}, \frac{\text{см}^3}{\text{г}}$	$V_{\text{мікро}}, \frac{\text{см}^3}{\text{г}}$	$r_{\text{ср}}, \text{нм}$
$\text{TiO}_2(\text{нг})$	67	0,56	0,30	0,26	1,7
$\text{TiO}_2(2\text{F})$	53	0,55	0,34	0,21	1,5
$\text{TiO}_2(7\text{F})$	55	0,57	0,34	0,23	1,5
$\text{TiO}_2(15\text{F})$	49	0,51	0,31	0,20	1,5
$\text{TiO}_2(\text{oc})$	23	0,31	0,15	0,16	1,8

Із даних, що наведені у таблиці 3.6 видно, що всі зразки мають малорозвинену площу поверхні, в середньому близько  $49 \text{ м}^2/\text{г}$ . Середній радіус пор зразків, допованих фтором, на 11% менший, у порівнянні зі зразком  $\text{TiO}_2(\text{нг})$ , і на 17% менший, у порівнянні зі зразком  $\text{TiO}_2(\text{ос})$ , і не залежить від допування.

Отримані методом низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту вихідним активованим вугіллям та зразками композитів ізотерми, а також графіки розподілу пор за радіусом наведені на рисунках 3.14-3.19. Всі отримані ізотерми адсорбції азоту належать до II типу (за класифікацією Брунауера), мають виразну петлю гістерезису в діапазоні  $P/P_0$  в межах від 0,4 до 1,0, що є характерним для мезопоруватих адсорбентів. Наявність початкової вигнутої ділянки свідчить про присутність в досліджених зразках також і мікропор.

Як видно на рисунку 3.14, у вихідному вугіллі присутні два різновиди пор: мікропор з радіусом 2 нм та мезопор з радіусом 5 нм. Питома площа поверхні вихідного активного вугілля становить  $\sim 1277 \text{ м}^2/\text{г}$ .

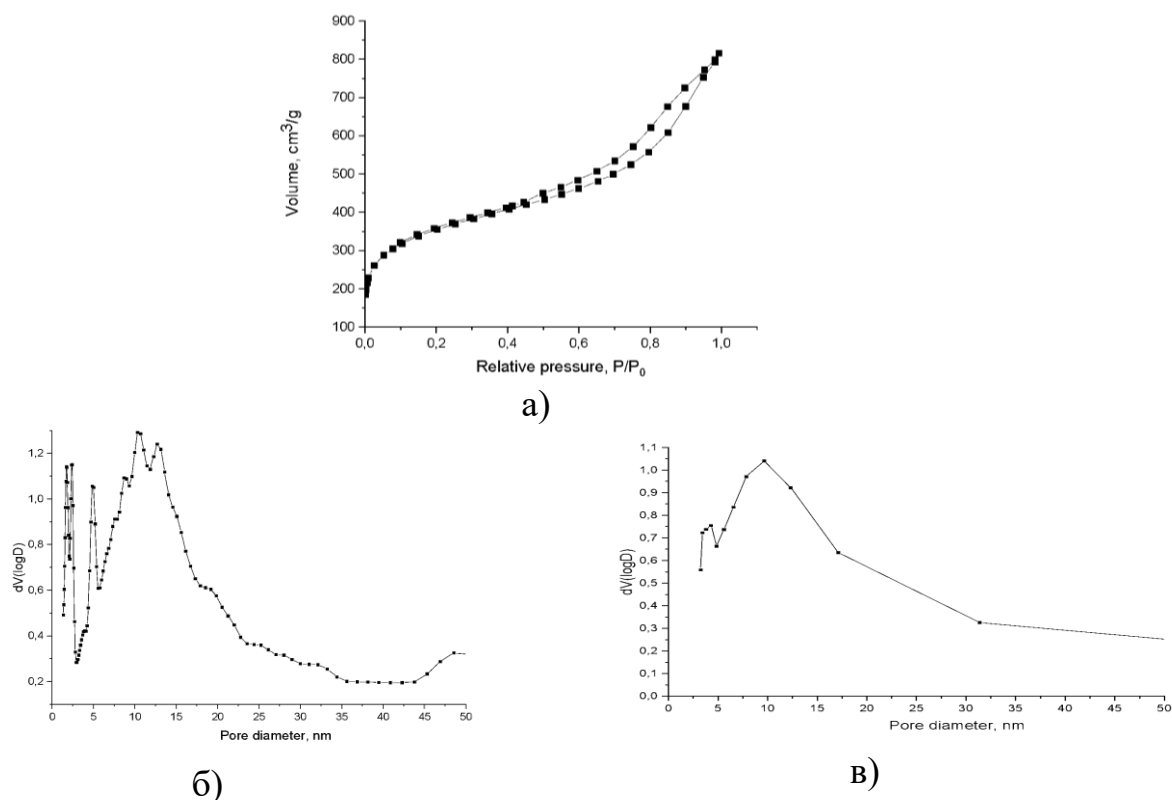


Рис. 3.14 Ізотерма адсорбції-десорбції азоту (а) та розподіл пор за радіусами (б, в) для вихідного активного вугілля марки Norit SAE Super

На рисунку 3.15 наведена ізотерна адсорбції-десорбції азоту та розподіл пор за радіусом для зразку композита АВ- $\text{TiO}_2(\text{нг})$ . На ізотермі (див. рис. 3.15а) видно, що адсорбційна ємність активного вугілля, модифікованого  $\text{TiO}_2$  методом низькотемпературного гідролізу, знижується, внаслідок чого зменшується питома площа поверхні, виміряна за цією ізотермою.  $S_{\text{пит}}$  цього композиту складає  $\sim 1143 \text{ м}^2/\text{г}$ , що на 10% менше, ніж у вихідному вугіллі. Внаслідок модифікування змінюється також характер розподілу пор за розмірами: кількість мікропор не змінюється, а от мезопоруватість знижується приблизно на 30 % (див. рис. 3.15б, в). Це, на нашу думку, пояснюється тим, що часточки  $\text{TiO}_2$ , які утворюються в процесі модифікування, осаджуються на внутрішній поверхні пор вихідного активного вугілля, блокуючи тим самим певну їх частину.

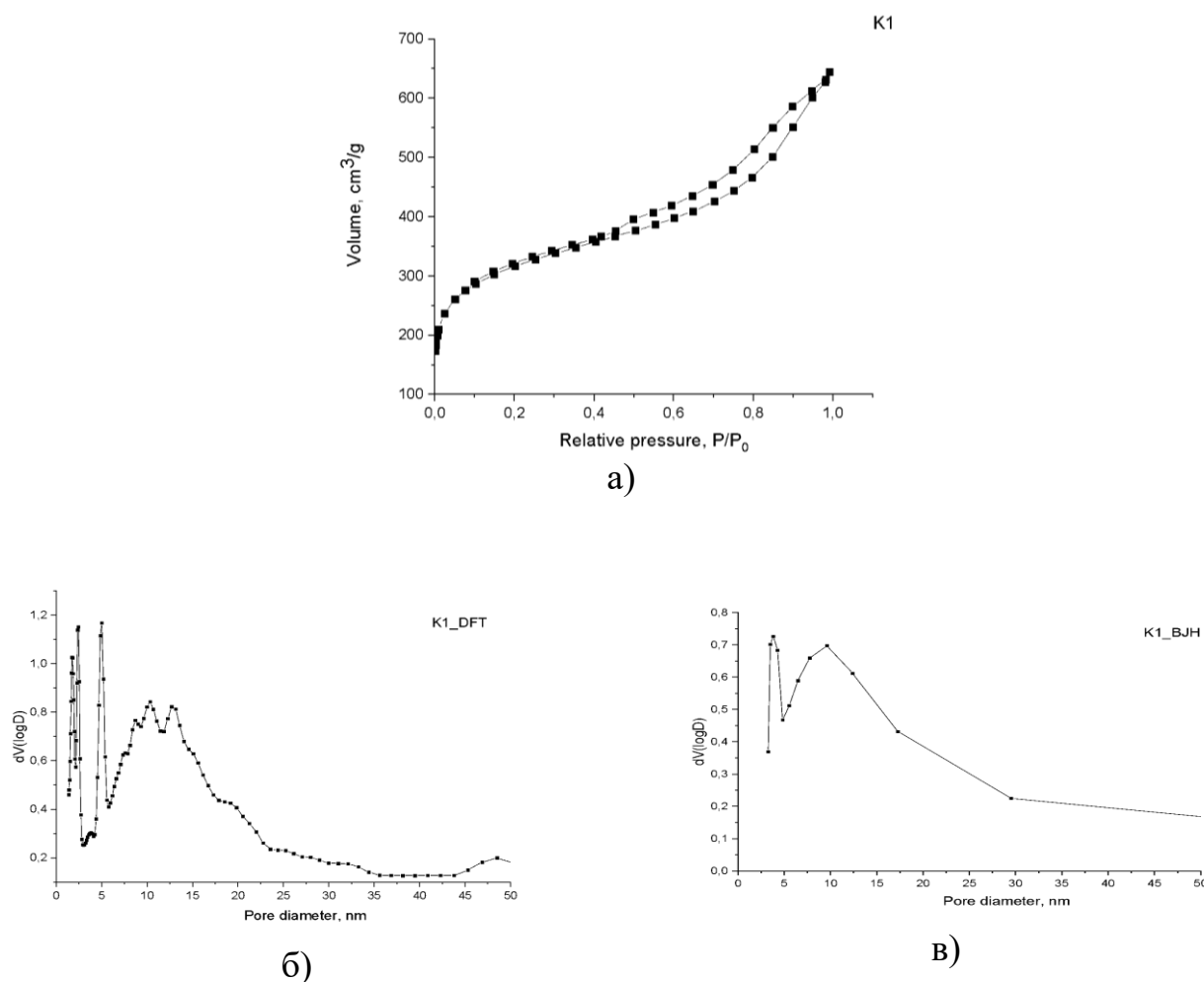


Рис. 3.15 Ізотерна адсорбції-десорбції азоту (а) та розподіл пор за радіусом (б,в) для зразка композиту АВ- $\text{TiO}_2(\text{нг})$



На рисунку 3.16 наведена ізотерма адсорбції-десорбції азоту та розподіл пор за радіусом для зразку композиту АВ- $\text{TiO}_2(2\text{F})$ . На ізотермі (див. рис. 3.16а) видно, що адсорбційна ємність активного вугілля, модифікованого  $\text{TiO}_2$  методом низькотемпературного гідролізу з допуванням фтором у співвідношенні  $\text{Ti:F}=1:2$ , знижується, внаслідок чого зменшується питома площа поверхні, виміряна за цією ізотермою.  $S_{\text{пит}}$  цього композиту складає  $\sim 1110 \text{ м}^2/\text{г}$ , що на 15% менше, ніж у вихідному вугіллі. Внаслідок модифікування змінюється також характер розподілу пор за розмірами: кількість мікропор майже не змінюється, а от мезопоруватість знижується приблизно на 40 % (див. рис. 3.16б, в).

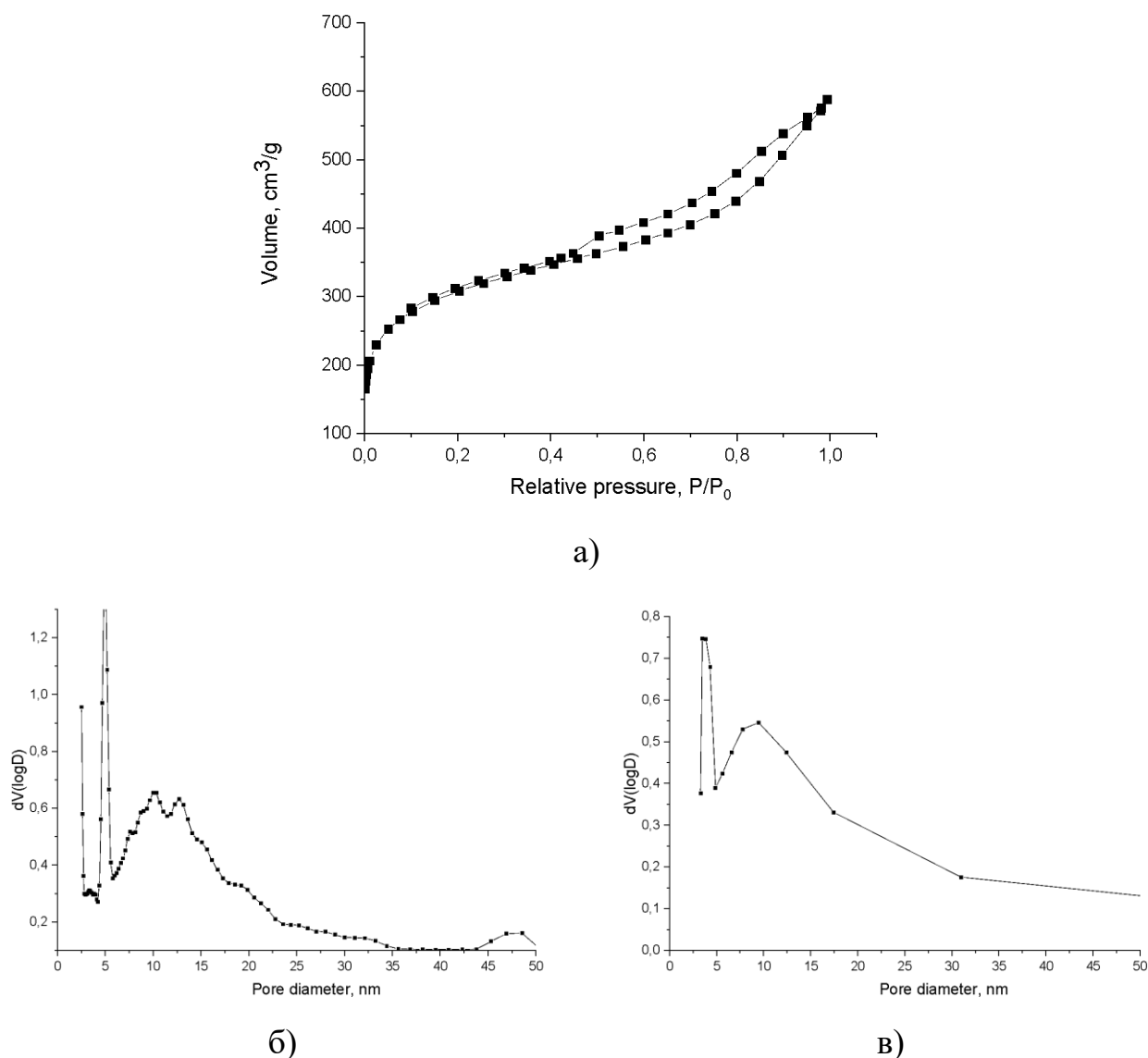


Рис. 3.16 Ізотерма адсорбції-десорбції азоту (а) та розподіл пор за радіусом (б,в) для зразка композита АВ- $\text{TiO}_2(2\text{F})$

На рисунку 3.17 наведена ізотерма адсорбції-десорбції азоту та розподіл пор за радіусом для зразку композиту АВ- $\text{TiO}_2(7\text{F})$ . На ізотермі (див. рис. 3.17а) видно, що адсорбційна ємність активного вугілля, модифікованого  $\text{TiO}_2$  методом низькотемпературного гідролізу з допуванням фтором у співвідношенні  $\text{Ti:F}=1:7$ , знижується, в наслідок чого значно зменшується питома площа поверхні, виміряна за цією ізотермою.  $S_{\text{пит}}$  цього композиту складає  $\sim 899 \text{ м}^2/\text{г}$ , що на 30% менше, ніж у вихідному вугіллі. Внаслідок модифікування змінюється також характер розподілу пор за розмірами: кількість мікропор зменшується на 20 %, а мезопоруватість знижується приблизно на 50 % (див. рис. 3.17б, в).

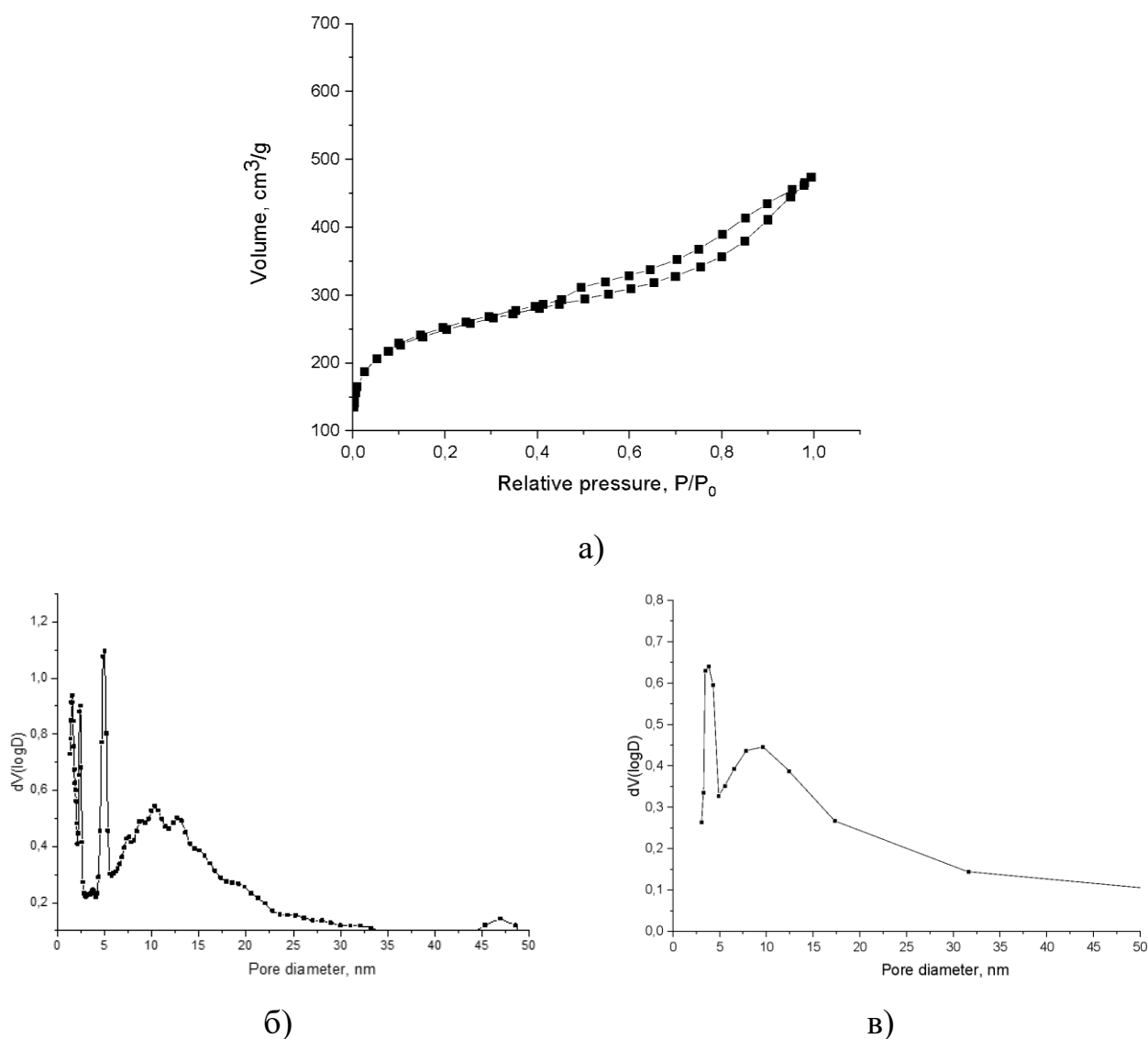


Рис. 3.17 Ізотерма адсорбції-десорбції азоту (а) та розподіл пор за радіусом (б,в) для зразка композиту АВ- $\text{TiO}_2(7\text{F})$

На рисунку 3.18 наведена ізотерма адсорбції-десорбції азоту та розподіл пор за радіусом для зразку композиту АВ- $\text{TiO}_2(15\text{F})$ . На ізотермі (див. рис. 3.18 а) видно, що адсорбційна ємність активного вугілля, модифікованого  $\text{TiO}_2$  методом низькотемпературного гідролізу з допуванням фтором у співвідношенні  $\text{Ti:F}=1:15$ , знижується, внаслідок чого зменшується питома площа поверхні, виміряна за цією ізотермою.  $S_{\text{пит}}$  цього композиту складає  $\sim 1143 \text{ м}^2/\text{г}$ , що на 10% менше, ніж у вихідному вугіллі. Внаслідок модифікування змінюється також характер розподілу пор за розмірами: кількість мікропор не змінюється, а от мезопоруватість знижується приблизно на 30 % (див. рис. 3.18б,в).

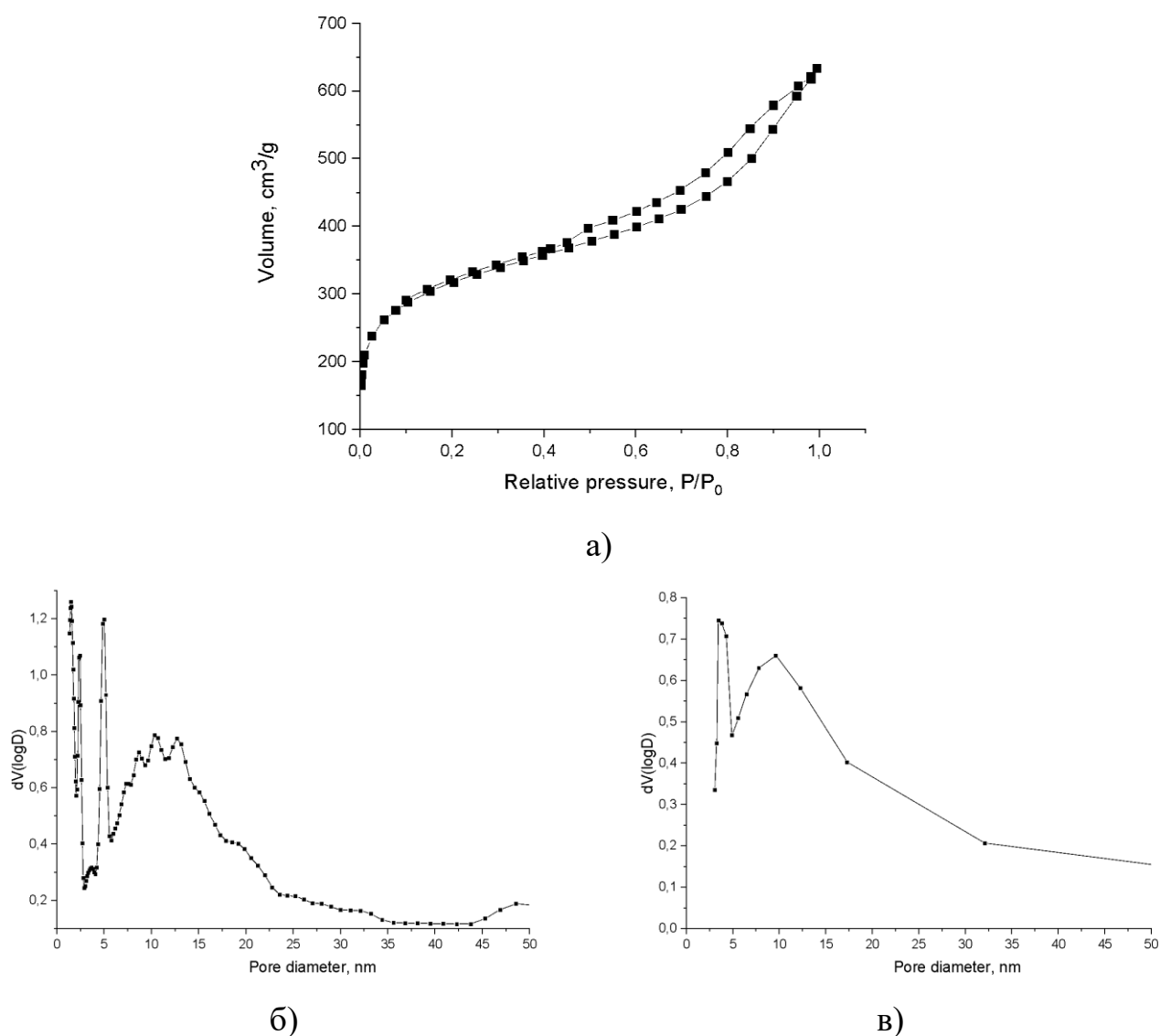


Рис. 3.18 Ізотерма адсорбції-десорбції азоту (а) та розподіл пор за радіусом (б,в) для зразку композиту АВ- $\text{TiO}_2(15\text{F})$

На рисунку 3.19 наведена ізотерма адсорбції-десорбції азоту та розподіл пор за радіусом для зразку композиту АВ- $\text{TiO}_2(\text{ос})$ . На ізотермі (див. рис. 3.19а) видно, що адсорбційна ємність активного вугілля, модифікованого  $\text{TiO}_2$  методом осадження прекурсору розчином аміаку, знижується, внаслідок чого зменшується питома площа поверхні, виміряна за цією ізотермою.  $S_{\text{пит}}$  цього композиту складає  $\sim 1116 \text{ м}^2/\text{г}$ , що на 13 % менше, ніж у вихідному вугіллі. Внаслідок модифікування змінюється також характер розподілу пор за розмірами: кількість мікропор зменшується на 20%, а мезопоруватість знижується приблизно на 22 % (див. рис. 3.19б, в).

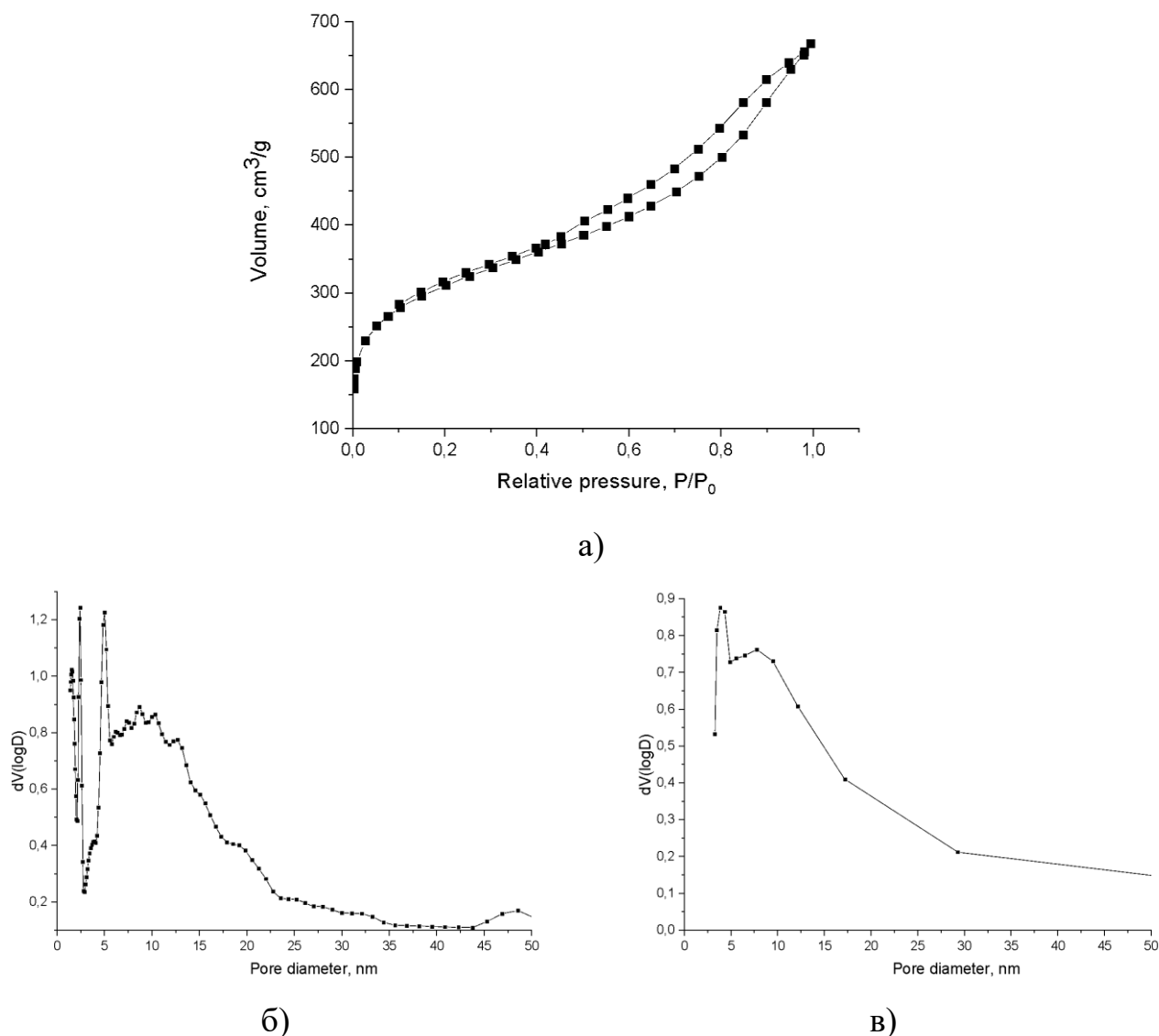


Рис. 3.19 Ізотерма адсорбції-десорбції азоту (а) та розподіл пор за радіусом (б,в) для зразка композита АВ- $\text{TiO}_2(\text{ос})$

Шляхом математичної обробки отриманих ізотерм було розраховано питому площу поверхні ( $S_{\text{пит}}^{N_2}$ ), загальний об'єм пор ( $V_{\Sigma}$ ), об'єм мезопор ( $V_{\text{мезо}}$ ), об'єм мікропор ( $V_{\text{мікро}}$ ) та середній радіус пор ( $r_{\text{ср}}$ , нм). Результати розрахунків наведено у таблиці 3.7.

Таблиця 3.7

### Структурні характеристики отриманих композитів

Зразок	$S_{\text{пит}}^{N_2}, \frac{\text{м}^2}{\text{г}}$	$V_{\Sigma}, \frac{\text{см}^3}{\text{г}}$	$V_{\text{мезо}}, \frac{\text{см}^3}{\text{г}}$	$V_{\text{мікро}}, \frac{\text{см}^3}{\text{г}}$	$r_{\text{ср}}, \text{нм}$
AB	1280	1,26	0,74	0,52	2,0
AB-TiO <sub>2</sub> (нГ)	1140	0,99	0,61	0,38	1,7
AB-TiO <sub>2</sub> (2F)	1110	0,91	0,55	0,36	1,6
AB-TiO <sub>2</sub> (7F)	900	0,73	0,40	0,33	1,6
AB-TiO <sub>2</sub> (15F)	1140	0,98	0,56	0,42	1,7
AB-TiO <sub>2</sub> (ос)	1120	1,03	0,63	0,40	1,8

Із даних, що наведені у таблиці 3.7 видно, що всі зразки мають розвинену площу поверхні, в середньому близько 1082 м<sup>2</sup>/г, і лише зразок композиту AB-TiO<sub>2</sub>(7F) (очевидно внаслідок модифікації KF) втрачає частину площі поверхні, але все одно має досить розвинену поверхню (близько 900 м<sup>2</sup>/г). Очевидно, що при зменшенні загальної площі поверхні зразків буде зменшуватися і їх загальна поруватість, у порівнянні з вихідним активним вугіллям. Результати розрахунку, що представлені в таблиці 3.6 підтверджують цей факт; з неї видно що сумарна поруватість активного вугілля складає ~1,3 см<sup>3</sup>/г, а поруватість композитів знаходиться в межах ~0,7-1,0 см<sup>3</sup>/г. Аналогічна тенденція спостерігається для мезо- та мікропор, які знаходяться в діапазонах 0,4-0,6 та 0,3-0,4 см<sup>3</sup>/г, відповідно. Середній радіус пор вихідного активного вугілля становить 2 нм, а для отриманих композитів коливається в діапазоні 1,7-1,8 нм.

Таким чином, підсумовуючи вищесказане, можна зробити наступні висновки. Вихідне активоване вугілля, що використовувалось в якості поруватого матеріалу-носія на 10-30% втрачає площу своєї внутрішньої поверхні; на 18-42% втрачає свою сумарну поруватість, внаслідок його модифікування титан (IV) оксидом. При цьому

середній радіус пор вихідного вугілля також зменшується, що однак не є негативним фактором у випадку фізичної адсорбції.

### 3.5 Точка нульового заряду поверхні композитів

За допомогою методу рівноважної рН-метрії згідно з методикою, описаною у п. 2.4, було проведено визначення точки нульового заряду для зразків композитів та зразка вихідного активованого вугілля. Результати визначення наведено у таблиці 3.8. Криві для визначення точки нульового заряду наведені у Додатку Б.

Таблиця 3.8

**Точка нульового заряду поверхні композитів**

№	Зразок	ТНЗ, од. рН	Тип
1	Активоване вугілля NORIT SAE Super	6,00	Слабокислотний
2	AB-TiO <sub>2</sub> (нг)	2,14	Сильнокислотний
3	AB-TiO <sub>2</sub> (2F)	2,26	Сильнокислотний
4	AB-TiO <sub>2</sub> (7F)	2,13	Сильнокислотний
5	AB-TiO <sub>2</sub> (15F)	2,10	Сильнокислотний
6	AB-TiO <sub>2</sub> (ос)	5,58	Слабокислотний

За розташуванням точки нульового заряду вихідне активоване вугілля марки NORIT SAE Super може бути охарактеризоване як слабокислотний адсорбент. Також, слабокислотним виявився зразок композиту AB-TiO<sub>2</sub>(ос), який отримувався методом осадження прекурсора розчином аміаку. Інші зразки можуть бути охарактеризовані як сильнокислотні. Зміщення точки нульового заряду поверхні синтезованих композитів в кислу область може свідчити про переважання адсорбції катіонів в широкому діапазоні значень рН [127]. На значення рН точки нульового заряду також впливає характер поверхні оксидних часточок на вугільній поверхні (кристалічна або аморфна форма титан (IV) оксиду), а також, ймовірно, розмір отримуваних часточок та наявність в них домішок. Отримані близькі значення рН точки нульового заряду для зразків AB-TiO<sub>2</sub>(нг), AB-TiO<sub>2</sub>(2F), AB-TiO<sub>2</sub>(7F), AB-TiO<sub>2</sub>(15F) свідчать про загальну їх подібність між собою, що є результатом ідентичного підходу при їх отриманні.

### 3.6 Адсорбційна та фотокаталітична активність по відношенню до глюкози

#### 3.6.1 Дослідження адсорбційних властивостей

Визначення адсорбційної ємності синтезованих зразків у процесі вилучення глюкози з розчину проводили згідно методики, що наведена у пункті 2.5.2.

Зразки чистого  $\text{TiO}_2$ , що був синтезований з прекурсору  $\text{TiCl}_3$  [1] аналізували в процесах адсорбційного вилучення глюкози з початковою концентрацією 1%. Оцінювання залишкової концентрації глюкози в розчині проводили методом йодометричного титрування. Результати цього дослідження наведено на рисунку 3.20.

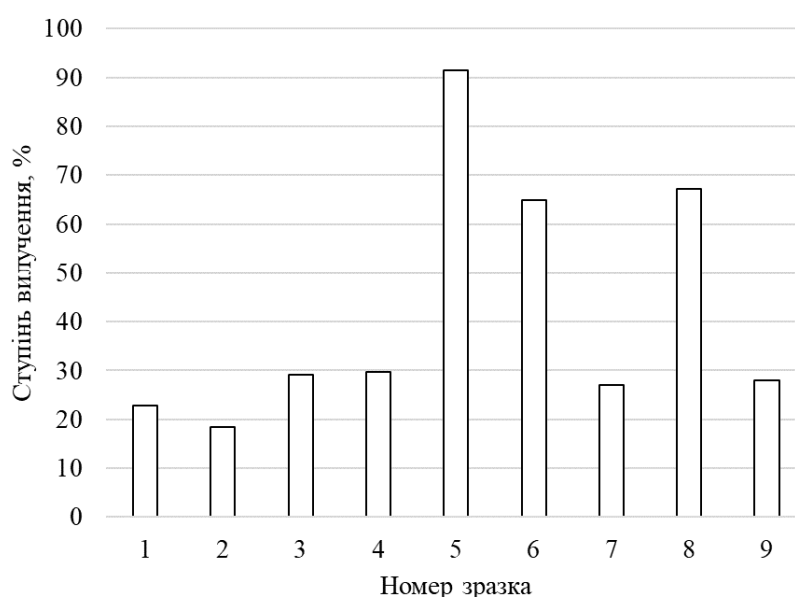


Рис. 3.20 Адсорбція глюкози з розчину зразками чистого  $\text{TiO}_2$ , синтезованого з прекурсору  $\text{TiCl}_3$  [1]

З рисунка видно, що чистий  $\text{TiO}_2$ , який був синтезований з прекурсору  $\text{TiCl}_3$  [1], проявляє адсорбційні властивості, що варіюються в дуже широкому інтервалі. Найвищий ступінь адсорбційного вилучення глюкози (96 %) спостерігається для зразка чистого  $\text{TiO}_2$ , отриманого методом осадження розчину прекурсора ізопропанолом. Також високі ступені вилучення 65 та 67% відповідно, спостерігаються для зразків 6 (отриманий методом осадження прекурсору аміаком) та 8 (отриманий методом гідролізу).

Таким чином, з дев'яти зразків  $\text{TiO}_2$ , що були синтезовані з прекурсора  $\text{TiCl}_3$  [1] з застосуванням дев'яťох різних методик синтезу найбільшу адсорбційну активність показали наступні зразки:

- 1) зразок 5, отриманий методом без стадії гідролізу шляхом осадження ізопропанолом;
- 2) зразок 6, отриманий методом без стадії гідролізу шляхом осадження розчином амонію гідроксиду;
- 3) зразок 8, отриманий шляхом гідролізу;

При виконанні дослідження адсорбційних властивостей промислового зразка  $\text{TiO}_2$ , виробництва EVONIK Industries, марки AEROXIDE®  $\text{TiO}_2$  P25 по відношенню до 1 %-вого розчину глюкози було встановлено, що він не проявляє активності в процесі адсорбційного вилучення глюкози з водних розчинів взагалі.

При оцінюванні адсорбційних властивостей зразків чистого  $\text{TiO}_2$  дослідження проводили з використанням розчину глюкози з початковою концентрацією  $0,1 \text{ г/дм}^3$  (що приблизно складає 0,01%). Результати цього дослідження наведено на рисунку 3.21.

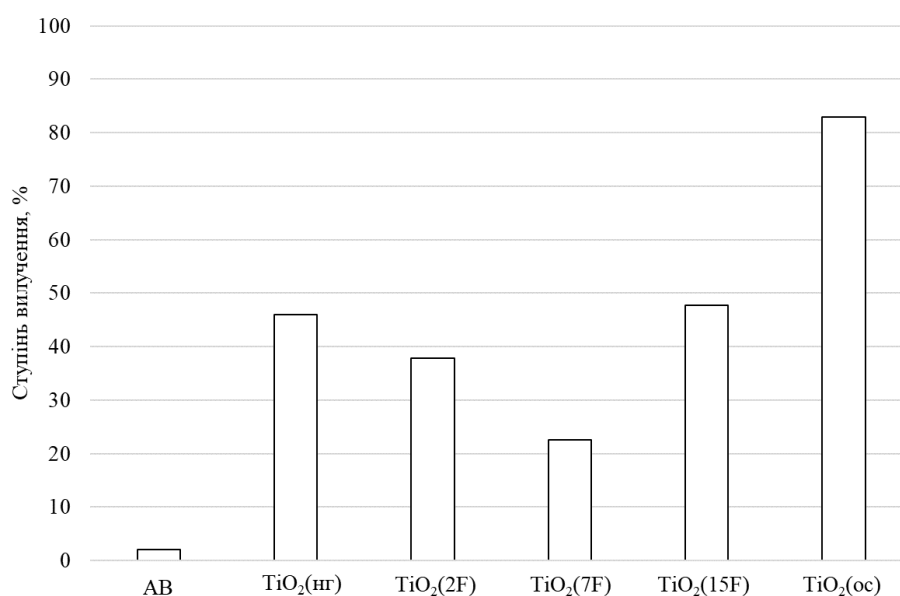


Рис. 3.21 Адсорбція глюкози з розчину зразками чистого  $\text{TiO}_2$  [125]



З рисунка 3.21 видно, що найвищий ступінь вилучення глюкози з розчину (83%) спостерігається для зразка  $\text{TiO}_2(\text{oc})$ , отриманого шляхом прямого осадження прекурсора розчином аміаку.

При оцінюванні адсорбційних властивостей композитів активоване вугілля- $\text{TiO}_2$  дослідження проводили з використанням розчину глюкози початкової концентрації 1 %. Оцінювання залишкової концентрації глюкози в розчині проводили рефрактометричним методом. Результати цього дослідження наведені на рисунку 3.22.

З рисунка видно, що композити адсорбують глюкозу з розчину значно активніше (ступінь адсорбції на 10-30% вищий), аніж чисте активне вугілля, при чому найвищий ступінь вилучення (44 %) спостерігається для зразка композиту, модифікованого фтором у співвідношенні  $\text{Ti}:\text{F}=1:7$ . Така порівняно висока адсорбційна ємність композиту, на нашу думку, пояснюється підвищеною спорідненістю глюкози до матеріалу адсорбента.

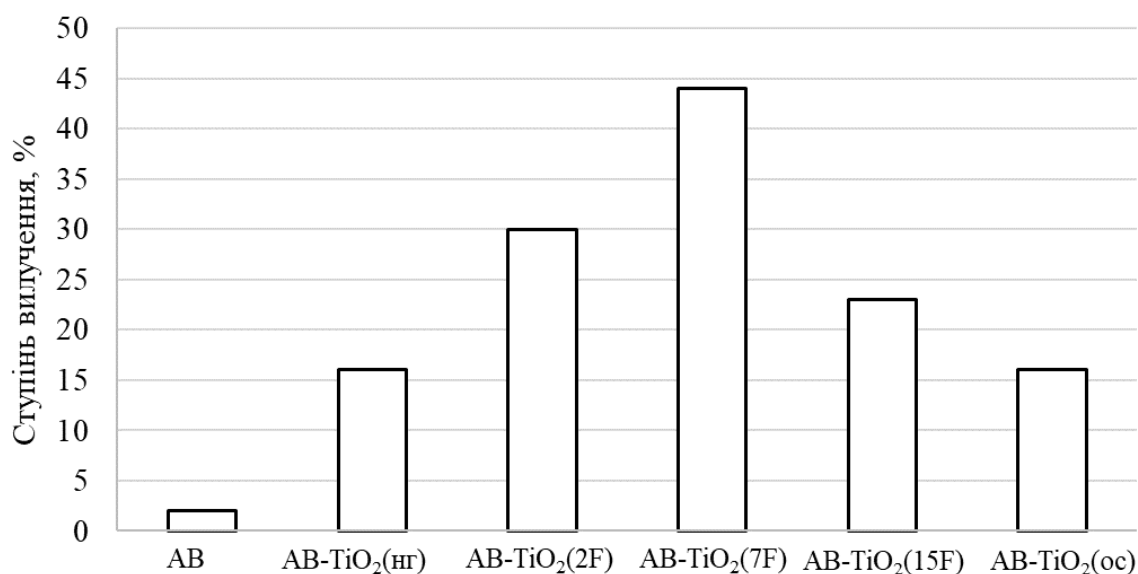


Рис. 3.22 Адсорбція глюкози з розчину композитами активоване вугілля –  $\text{TiO}_2$  [125]

Підбір оптимальної дози адсорбенту для проведення адсорбційних досліджень проводили за методикою, що наведена у пункті 2.5.1. Його результати представлені на рисунку 3.23. З рисунка видно, що зі збільшенням наважки адсорбенту ступінь вилучення підвищується, а оптимальна доза адсорбенту становить  $1 \text{ г/дм}^3$ .

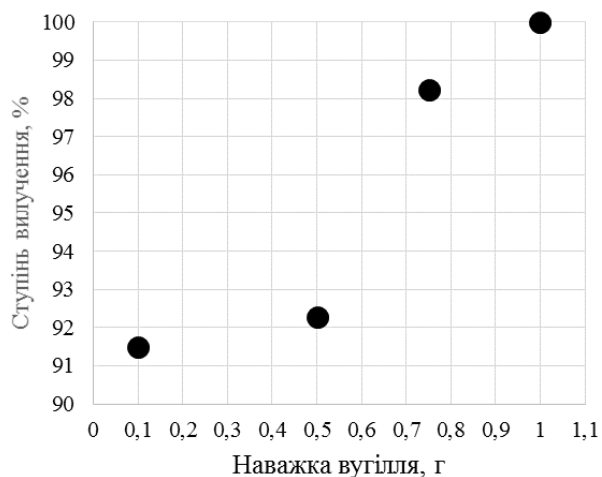


Рис. 3.23 Залежність ступеню вилучення глюкози від наважки композитного адсорбенту

Визначення адсорбційної ємності синтезованих зразків композитів активоване вугілля –  $\text{TiO}_2$  проводили за методикою, що наведена у пункті 2.5.3. При аналізі отриманих експериментальних даних було побудовано ізотерми адсорбції глюкози, що представлені на рисунку 3.24.

Для усіх зразків вони мають S-подібну форму з увігнутою початковою ділянкою. При зростанні концентрації адсорбтиву в розчині різко збільшується адсорбційна ємність адсорбенту, що може бути пов'язано зі зміною орієнтації адсорбованих молекул відносно поверхні адсорбенту або зі швидким переходом до полімолекулярної адсорбції. Адсорбція глюкози на поверхні композитів супроводжується сильною взаємодією між адсорбованими молекулами, чому сприяє багатофункціональний характер молекул глюкози.

На основі отриманих ізотерм адсорбції можна зробити висновок, що синтезовані композити активоване вугілля –  $\text{TiO}_2$  є високоефективними адсорбентами в процесах вилучення глюкози, що робить їх перспективним матеріалом для використання в процесах очищення стічних вод, зокрема фармацевтичних.

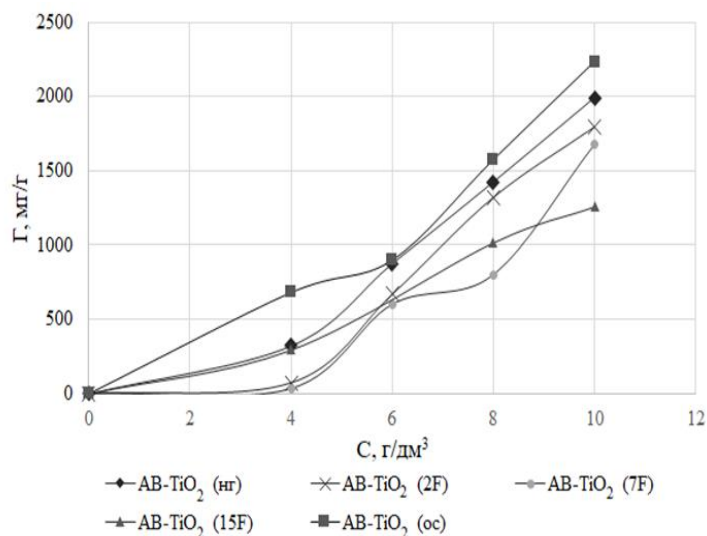


Рис. 3.24 Ізотерми адсорбції глюкози композитами активоване вугілля – TiO<sub>2</sub>

### 3.6.2 Дослідження фотокаталітичної активності

Дослідження фотокаталітичної активності синтезованих зразків проводили за методиками, що наведені у пункті 2.6.1. В якості модельного розчину полютанта використовували розчин глюкози з початковою концентрацією 1 %.

Результати дослідження фотокаталітичної активності чистого TiO<sub>2</sub>, синтезованого з прекурсору TiCl<sub>3</sub> [1], наведено на рисунку 3.25.

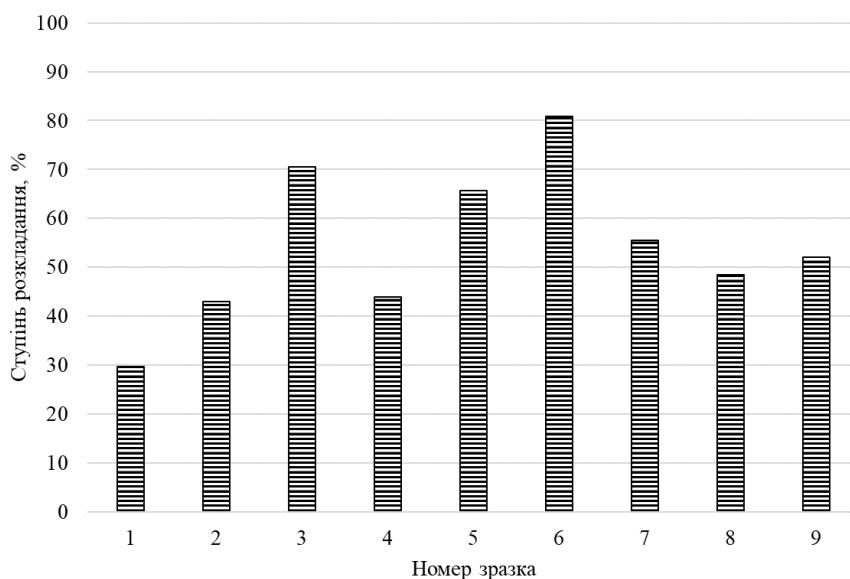


Рис. 3.25 Ступінь фотокаталітичного розкладання глюкози чистим TiO<sub>2</sub>, синтезованим з прекурсору TiCl<sub>3</sub> [1]

З рисунка 3.25 видно, що зразки чистого  $\text{TiO}_2$ , синтезовані з прекурсору  $\text{TiCl}_3$  [1], демонструють фотокаталітичну ефективність, яка варіюється в широкому діапазоні: від 30 до 80%. Найвищий ступінь вилучення глюкози сягає 81 % і спостерігається для зразка 7, отриманого методом осадження ізопропіловим спиртом з модифікацією  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . Також високі ступені вилучення проявляють зразки 2, 4, 6, 9, ступінь вилучення для яких становить 56; 66; 70 та 52 %, відповідно.

Таким чином, з дев'яти зразків  $\text{TiO}_2$ , що синтезовані з прекурсору  $\text{TiCl}_3$  [1] із застосуванням дев'яťох різних методик синтезу найбільшу фотокаталітичну активність показали наступні:

1) зразок 7, отриманий методом гідролізу впродовж 408 год, з модифікуванням сульфат-йонами у співвідношенні  $\text{Ti}:\text{SO}_4^{2-}=2:1$  та осадженням ізопропіловим спиртом;

2) зразок 6, який отриманий без стадії гідролізу шляхом осадження розчином амонію гідроксиду;

3) зразок 4, що отриманий методом гідролізу впродовж 408 год, з модифікуванням сульфат-йонами у співвідношенні  $\text{Ti}:\text{SO}_4^{2-}=2:1$ ;

4) зразок 2, що отриманий методом гідролізу впродовж 288 год;

5) зразок 9, який отриманий методом гідролізу з модифікуванням йонами фтору.

При дослідженні фотокаталітичної активності промислового промислового зразка  $\text{TiO}_2$  виробництва EVONIK Industries, марки AEROXIDE®  $\text{TiO}_2$  P25 з використанням 1%-вого розчину глюкози в якості модельного, було досягнуто ступінь розкладання у 34 %.

В ході дослідження фотокаталітичної активності зразків чистого  $\text{TiO}_2$  були отримані ступені розкладання глюкози, які у вигляді гістограми представлені на рисунку 3.26, з якого видно, що фотокаталітична активність чистого  $\text{TiO}_2$  є незначною.

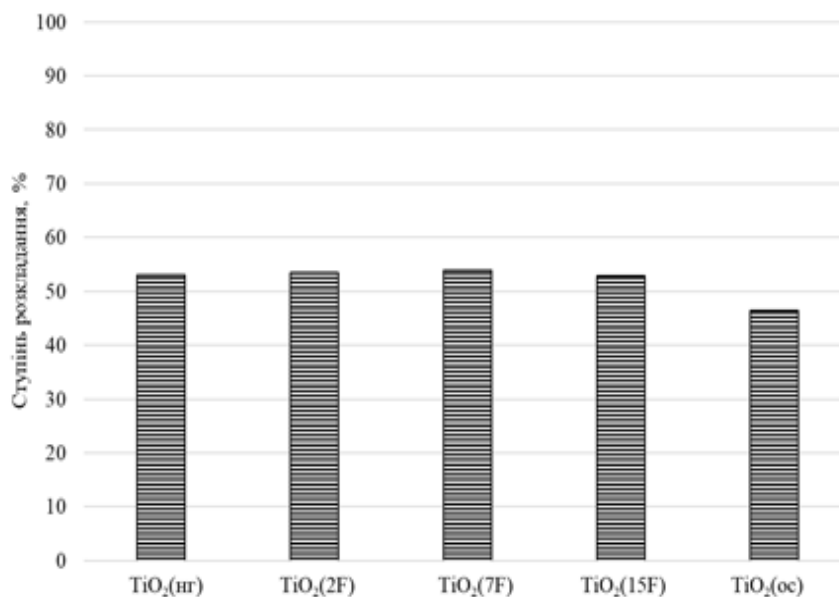


Рис. 3.26 Ступінь фотокаталітичного розкладання глюкози чистим TiO<sub>2</sub> [125]

З рисунка 3.26 видно, що для усіх зразків були досягнуті практично однакові значення ступеню розкладання, навищий з яких не перевищує 54 %.

Результати дослідження фотокаталітичної активності композитів активоване вугілля – TiO<sub>2</sub> наведено на рисунку 3.27, з якого видно, що вони проявляють високу, значно вищу (на 20-40%), порівняно з чистим TiO<sub>2</sub>, фотокаталітичну активність.

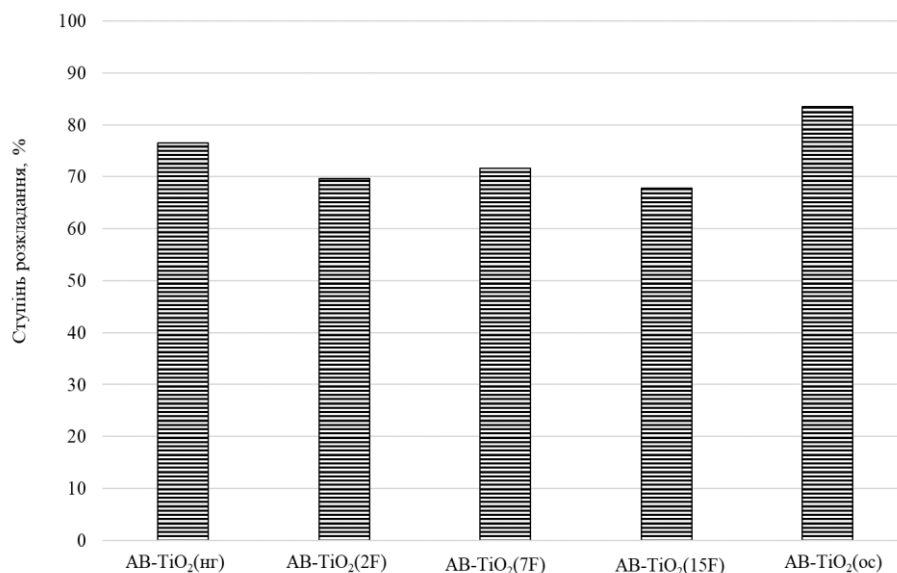


Рис. 3.27 Ступінь фотокаталітичного розкладання глюкози композитами активоване вугілля – TiO<sub>2</sub> [126]

### 3.7 Адсорбційна та фотокаталітична активність по відношенню до метиленового синього

#### 3.7.1 Дослідження адсорбційних властивостей

Дослідження адсорбційної ємності композитів активоване вугілля –  $\text{TiO}_2$  проводили згідно методики, що наведена у пункті 2.5.4. Для її оцінки використовували модельний розчин барвника метиленового синього з початковою концентрацією  $100 \text{ мг/дм}^3$ , яку контролювали фотометричним методом.

За методикою, що наведена у пункті 2.5.1, проводили визначення оптимальної дози композиту активоване вугілля –  $\text{TiO}_2$  для адсорбційних досліджень. Результати цього визначення на прикладі зразка АВ- $\text{TiO}_2(\text{нг})$ , у вигляді залежності залишкової концентрації ( $C_k$ ) та ступеня адсорбційного вилучення метиленового синього від дози застосованого адсорбенту представлені на рисунку 3.28.

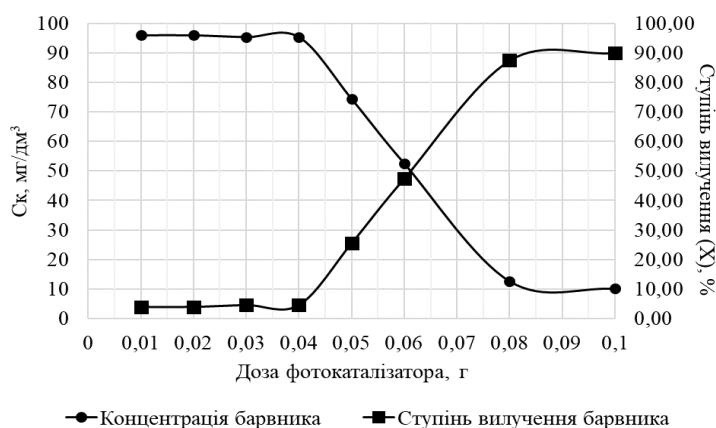


Рис. 3.28 Залежність залишкової концентрації та ступеня вилучення від дози адсорбенту

Хоча з графіка очевидно, що оптимальною дозою комозиту є  $0,06 \text{ г}$ , з метою більш економічного використання адсорбентів, а також більшої інформативності подальших кінетичних досліджень (їх більшої тривалості) в якості оптимальної була обрана доза композиту у  $0,05 \text{ г}$ , яка і була використана у наступних дослідженнях.

Дослідження кінетики адсорбції метиленового синього композитами проводили за методикою, що наведена у пункті 2.5.5. На рисунку 3.29 зображені кінетичні криві адсорбції барвника метиленового синього композитами активоване

вугілля –  $\text{TiO}_2$ . На цих залежностях видно, що рівновага в системі «розчин барвника — адсорбент» досягається доволі швидко: вже до завершення перших 10 хвилин експерименту ступінь вилучення сягає 90%, і в системі встановлюється рівновага. Саме тому для проведення адсорбційних експериментів було обрано максимальну тривалість процесу у 15 хвилин.

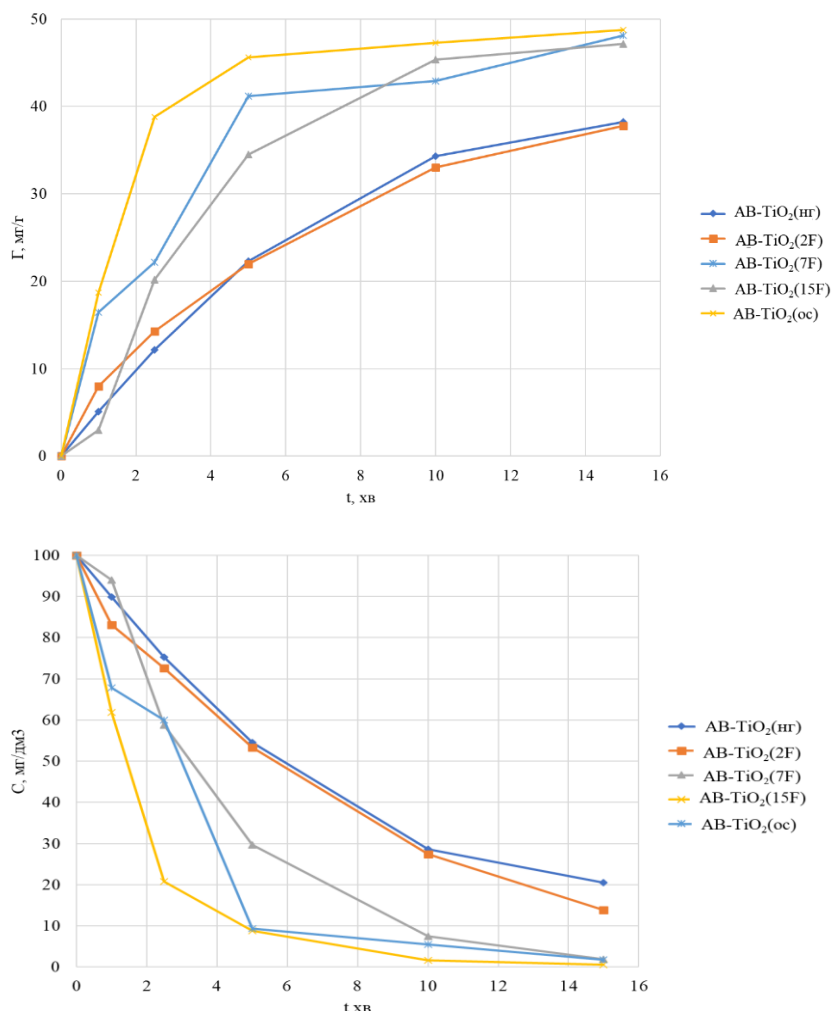


Рис. 3.29 Кінетичні криві адсорбції метиленового синього зразками композитів активоване вугілля –  $\text{TiO}_2$

Для усіх досліджених композитів отримані залежності належать до класу L за класифікацією Гільса. Для зразків AB-TiO<sub>2</sub>(hf), AB-TiO<sub>2</sub>(2F) та AB-TiO<sub>2</sub>(oc) характер кінетичних кривих подібний, однак для зразка AB-TiO<sub>2</sub>(oc) спостерігається більш динамічне досягнення рівноваги і вищий ступінь вилучення барвника з розчину. Залежності для зразків AB-TiO<sub>2</sub>(hf), AB-TiO<sub>2</sub>(2F) та AB-TiO<sub>2</sub>(oc) за своє. формою можуть бути віднесені до підгрупи L2. У такому випадку можна припустити, що за

певної концентрації адсорбтиву досягається граничне значення адсорбції (див. рис. 3.29).

Характер кінетичних кривих зразків АВ- $\text{TiO}_2(7\text{F})$  та АВ- $\text{TiO}_2(15\text{F})$  відрізняється. Для зразка АВ- $\text{TiO}_2(7\text{F})$  спостерігається динамічна адсорбція барвника на початку процесу з невеликим плато в області між 1 та 2,5 хв. Для зразка АВ- $\text{TiO}_2(15\text{F})$  адсорбція барвника розпочинається повільно і активізується починаючи з другої хвилини. Залежності для зразків АВ- $\text{TiO}_2(7\text{F})$  та АВ- $\text{TiO}_2(15\text{F})$  за своєю формою можуть бути віднесені до підгрупи L3. Криві такої форми спостерігаються у випадках, коли адсорбція продовжується і після заповнення моношару. Це може бути пов'язано з перебігом полімолекулярної адсорбції, з переорієнтацією молекул або їх асоціатів відносно поверхні адсорбенту (див. рис. 3.29).

Отримані дані кінетики адсорбції метиленового синього були опрацьовані за допомогою кінетичних моделей, зокрема моделями псевдо-першого та псевдо-другого порядків. Рівняння кінетичних моделей та форми їх застосування до експериментальних даних наведені у Додатку В [134].

Значення параметрів для моделей псевдо-першого та псевдо-другого порядку, та коефіцієнти кореляції представлені у таблиці 3.9. Константи моделей та відповідні розрахункові значення теоретичної адсорбційної ємності ( $\Gamma$ ) були отримані обробкою відповідних кінетичних кривих адсорбції метиленового синього зразками композитів. Як видно з таблиці 3.9, значення коефіцієнтів кореляції ( $R^2$ ) для моделі псевдо-першого порядку коливаються в межах між 0,8359 та 0,9841, в той час як при використанні моделі псевдо-другого порядку для усіх зразків  $R^2$  перевищує відповідні значення і знаходиться в межах 0,9512-0,9973. Таким чином, можна зробити висновок, що адсорбція метиленового синього найкраще описується за допомогою моделі псевдо-другого порядку.

Таблиця 3.9

**Кінетичні параметри адсорбції метиленового синього зразками композитів [134,135]**

Зразки композитів	Псевдо-перший порядок			Псевдо-другий порядок		
	$\Gamma$	$k_1$	$R^2$	$\Gamma$	$k_2$	$R^2$
<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>
АВ- $\text{TiO}_2(\text{нг})$	45,8	0,1087	0,9841	71,9	0,0824	0,9966



Продовження таблиці 3.9

1	2	3	4	5	6	7
AB-TiO <sub>2</sub> (2F)	35,5	0,0762	0,9554	54,3	0,1589	0,9973
AB-TiO <sub>2</sub> (7F)	32,5	0,2871	0,8359	59,9	0,3243	0,9512
AB-TiO <sub>2</sub> (15F)	50,7	0,235	0,9798	45,0	0,2238	0,9908
AB-TiO <sub>2</sub> (oc)	25,8	0,2971	0,8713	51,3	0,9286	0,9934

Використання кінетичних моделей дозволяє оцінити, які явища мають найбільший вплив на загальну швидкість і лімітування адсорбційного процесу. Модель псевдо-другого порядку припускає, що хімічна реакція обміну лімітує процес адсорбції. В даному випадку, припускають, що реакція між адсорбатом та функціональними групами адсорбента є реакцією другого порядку і вони взаємодіють між собою у співвідношенні 1:1 [133]. Отримані вищі значення констант швидкості, розраховані за моделлю псевдо-другого порядку, підтверджують дане припущення.

Це може бути пов'язано з електростатичною взаємодією між позитивно зарядженими молекулами барвника катіонного типу та негативно зарядженою поверхнею композитів. На це вказують і результати визначення рН точки нульового заряду (див. табл. 3.8), які свідчать про переважання адсорбції катіонів в широкому діапазоні значень рН.

Опрацювання експериментальних даних за допомогою моделей граничної адсорбції дозволяє судити про характер розподілу адсорбованих молекул барвника між рідкою та твердою фазами в стані рівноваги. Різні моделі граничної адсорбції оцінюють цей розподіл по-різному. Встановлення застосовності моделей для інтерпретації експериментальних даних адсорбції метиленового синього композитами активоване вугілля – TiO<sub>2</sub> та вибір моделі, яка найбільш адекватно описує цей процес, дозволяє судити про такі важливі параметри, як адсорбційна ємність та константа рівноваги процесу. Адсорбційні моделі, за допомогою яких оброблялися експериментальні дані, приведені в Додатку В [134]. В Додатку Г наведені ізотерми, отримані при обробці експериментальних даних з використанням адсорбційних моделей.

Результати обробки експериментальних даних моделями рівноважної адсорбції приведені у таблиці 3.10, з якої видно, що вони найкраще описуються за допомогою моделі Фрейндліха та Легмюра. Однак для більшості зразків отримані залежності

краще описуються за допомогою моделі Фрейндліха, про що свідчать вищі значення коефіцієнта регресії  $R^2$ .

Враховуючи природу композитного адсорбенту, можна припустити, що на його поверхні наявні декілька типів адсорбційних центрів: представлені власними адсорбційними центрами активованого вугілля (поверхневими функціональними групами) та іммобілізованими часточками  $TiO_2$ . Таким чином, використання моделі Ленгмюра не може вважатися абсолютно справедливим, оскільки рівняння Ленгмюра може бути застосоване для опису ізотерм адсорбції лише у випадку адсорбентів з енергетично еквівалентними адсорбційними центрами.

Відомо, що рівняння Фрейндліха добре описує експериментальні ізотерми адсорбції в області середнього заповнення поверхні у випадку експоненційного розподілу неоднорідностей поверхні адсорбенту. Отримані графічним способом значення параметру для усіх зразків знаходиться в межах стандартних значень (для більшості адсорбентів при адсорбції з розчинів  $\approx 0,1 - 0,7$ ). Отримані високі значення даного параметру вказують на інтенсивний перебіг адсорбційного процесу.

Таблиця 3.10

### Результати обробки експериментальних даних моделями адсорбції

Модель	Параметри	Значення				
		AB- $TiO_2(нГ)$	AB- $TiO_2(2F)$	AB- $TiO_2(7F)$	AB- $TiO_2(15F)$	AB- $TiO_2(ос)$
1	2	3	4	5	6	7
Фрейндліха	$R^2$	0,9383	0,9819	0,9708	0,9897	0,9473
	$\frac{1}{n}$	0,3787	0,5510	0,3039	0,6599	0,5242
	$K_F \left( \frac{мГ^{(1-\frac{1}{n})} \cdot (дм^3)^{\frac{1}{n}}}{г} \right)$	39,9	41,5	59,46	54,93	61,1
Ленгмюра	$R^2$	0,9070	0,9516	0,9721	0,8521	0,8349
	$K_L \left( \frac{дм^3}{мГ} \right)$	0,75	0,15	1,29	1,18	3,38
	$q_{max}, \left( \frac{мГ}{г} \right)$	101	2000	123,4	138,89	1,32
Тьомкіна	$R^2$	0,8459	0,9363	0,9496	0,9130	0,8285
	$A_T \left( \frac{дм^3}{мГ} \right)$	12,91	4,1	8,81	8,05	20,09
	$b_T \left( \frac{кДж}{моль} \right)$	17,143	33,179	26,387	33,901	24,946

1	2	3	4	5	6	7
Дубініна- Радушкеви ча	$R^2$	0,6767	0,7879	0,8441	0,8411	0,8574
	$q_{\max}, \left(\frac{\text{мг}}{\text{г}}\right)$	77,5	86,97	99,22	103,56	97,49
	$B_D \left(\frac{\text{моль}^2}{\text{кДж}^2}\right)$	$6,97 \cdot 10^{-8}$	$1,41 \cdot 10^{-7}$	$1,24 \cdot 10^{-7}$	$9,88 \cdot 10^{-8}$	$5,85 \cdot 10^{-8}$
Харкіна- Юра	$R^2$	0,9741	0,9686	0,9587	0,9589	0,9638
	$A_{\text{ХЮ}}$	1111,1	1111	1000	1000	1111
	$B_{\text{ХЮ}}$	1	1	1	1	1
Хелсі	$R^2$	0,9634	0,9634	0,9634	0,9634	0,9634
	$K_X$	2,9338	2,9338	2,9338	2,9338	2,9338
	$n_X$	-2,93	-2,93	-2,93	-2,93	-2,93

За методикою, що наведена у 2.5.4, проводили оцінку ефективності адсорбційного вилучення барвника метиленового синього зразками композитів. Для порівняння ефективності адсорбції барвника композитами активоване вугілля –  $\text{TiO}_2$  було також проведено контрольну адсорбцію барвників вихідним активованим вугіллям та промисловим зразком  $\text{TiO}_2$  P25 за тих же умов.

Результати дослідження адсорбційної активності композитів активоване вугілля –  $\text{TiO}_2$  в процесі адсорбційного вилучення барвника метиленового синього наведено на рисунку 3.30.

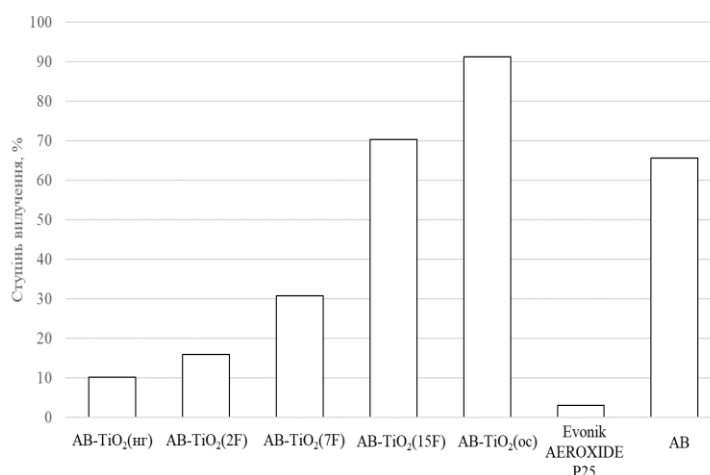


Рис. 3.30 Ефективність адсорбційного вилучення метиленового синього композитами активоване вугілля –  $\text{TiO}_2$  [137]

З рисунка 3.30 видно, що найвищу ефективність в процесі вилучення метиленового синього з розчину демонструє зразок композиту АВ- $\text{TiO}_2(\text{ос})$ , для якого ступінь адсорбції становив 90%.

Серед зразків, модифікованих йонами фтору, найвищу ефективність демонстрував зразок АВ- $\text{TiO}_2(15\text{F})$ , для якого ступінь вилучення сягає 70%.

Найнижчу ефективність в процесі адсорбційного вилучення метиленового синього показав композит АВ- $\text{TiO}_2(\text{нг})$ .

При порівнянні експериментальних даних отриманих для композитів і вихідного активованого вугілля, (для якого ступінь вилучення метиленового синього з розчину складає 65%), очевидно, що спостерігається відносне зростання ефективності адсорбції для двох зразків, а саме АВ- $\text{TiO}_2(\text{ос})$  та АВ- $\text{TiO}_2(15\text{F})$ .

Зразок промислового фотокаталізатора  $\text{TiO}_2$  марки Evonik P25 виявився не ефективним в процесі адсорбційного вилучення метиленового синього, а отримане значення ступеня адсорбції барвника знаходиться на рівні похибки приладу.

### 3.7.2 Дослідження фотокаталітичних властивостей

За методикою, що наведена у пункті 2.6.2, проводили визначення оптимальної дози композиту активоване вугілля –  $\text{TiO}_2$  для проведення фотокаталітичних досліджень. Результати цього визначення на прикладі зразка АВ- $\text{TiO}_2(\text{нг})$ , у вигляді залежності залишкової концентрації ( $C_k$ ) та ступеня фотокаталітичного розкладання метиленового синього від дози застосованого фотокаталізатора представлені на рисунку 3.31.

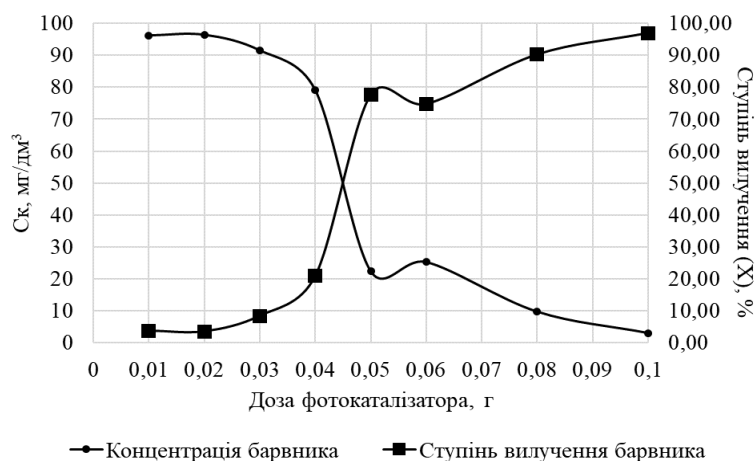


Рис 3.31 Підбір дози композитів для фотокаталітичних досліджень

В якості оптимальної обрана доза композиту 0,04 г, яка і була використана у наступних дослідженнях.

Дослідження фотокаталітичної активності композитів активоване вугілля –  $\text{TiO}_2$  проводили за методикою, що наведена в пункті 2.6.2, з використанням розчину метиленового синього з початковою концентрацією  $100 \text{ мг/дм}^3$  та джерел УФ-випромінювання потужністю 8 та 24W за тривалості 5 хвилин. Результати цього дослідження наведені на рисунку 3.32. Для порівняння також проводили дослідження з використанням промислового фотокаталізатора Evonik P25 за аналогічних умов.

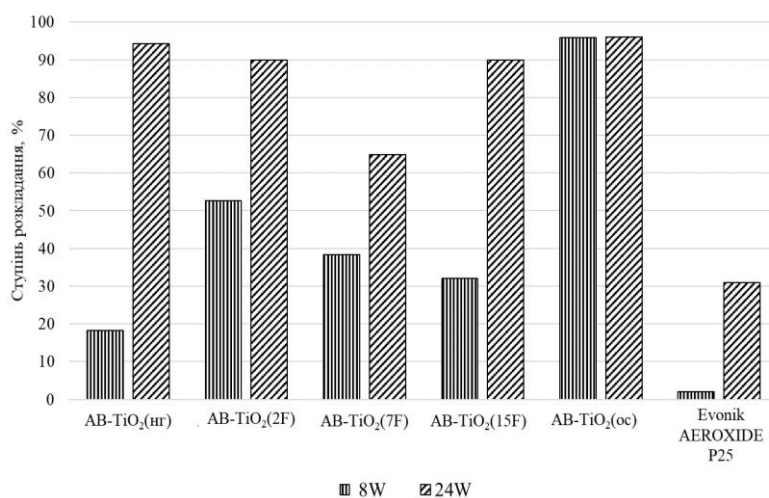


Рис 3.32 Ступінь фотокаталітичного розкладання метилового синього композитами за двох різних потужностей опромінення [136,137]

З рисунка 3.32 видно, що фотокаталітичне розкладання барвника метиленового синього композитними фотокаталізаторами за інтенсивності опромінення 8 W коливається в дуже широкому діапазоні: найнижчий ступінь деструкції спостерігається для зразка  $\text{AB-TiO}_2(\text{nr})$ , він складає близько 20%, а найвищий — для зразка  $\text{AB-TiO}_2(\text{oc})$ , який становить 95%. Серед композитів, модифікованих йонами фтору, ступінь фотокаталітичного розкладання метиленового синього коливається від 30 до 55%.

За інтенсивності опромінення 24W спостерігається зростання ступеня розкладання барвника для зразків  $\text{AB-TiO}_2(\text{nr})$ ,  $\text{AB-TiO}_2(2\text{F})$ ,  $\text{AB-TiO}_2(7\text{F})$  та  $\text{AB-TiO}_2(15\text{F})$  на 25% і більше (див. рис. 3.32).

Ступінь деструкції метиленового синього у присутності композиту АВ- $\text{TiO}_2(\text{oc})$  змінюється незначно за обох інтенсивностей випромінювання, і співпадає зі ступенем адсорбційного вилучення барвника цим композитом. Це дозволяє зробити припущення, що вилучення барвника здійснюється переважно за рахунок власних адсорбційних властивостей цього композиту. У порівнянні зі ступенем вилучення барвника вихідним активованим вугіллям марки Norit SAE SUPER спостерігається зростання ступеня вилучення близько 25%, що ймовірно пов'язано з адсорбційними властивостями аморфного  $\text{TiO}_2$  та високою селективністю композиту до катіонних поліюантів.

### **3.8 Адсорбційна та фотокаталітична активність по відношенню до оранжево-жовтого S**

#### **3.8.1 Дослідження адсорбційних властивостей**

Дослідження адсорбційної активності композитів активоване вугілля –  $\text{TiO}_2$  проводили згідно методики, що наведена у пункті 2.5.4. Для її оцінки використовували модельний розчин барвника оранжево-жовтого S з початковою концентрацією 225 мг/дм<sup>3</sup>.

За методикою, що наведена у пункті 2.5.1, проводили визначення оптимальної дози композиту активоване вугілля –  $\text{TiO}_2$  для адсорбційних досліджень. Результати цього визначення на прикладі зразка АВ- $\text{TiO}_2(\text{нг})$ , у вигляді залежності залишкової концентрації ( $C_k$ ) та ступеня адсорбційного вилучення метиленового синього від дози застосованого адсорбенту представлені на рисунку 3.33.

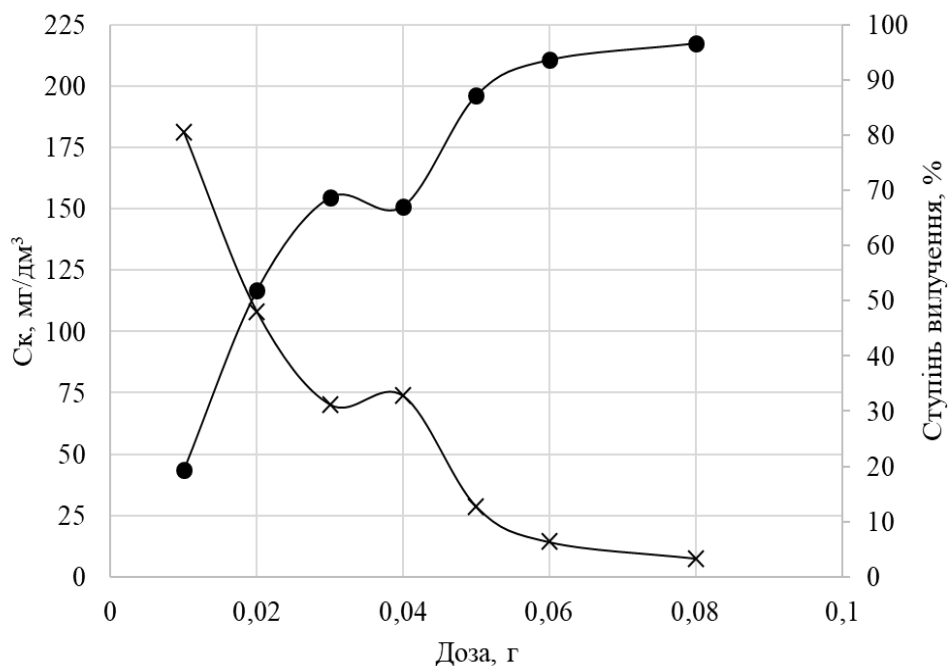


Рис. 3.33 Підбір дози композиту для досліджень адсорбційної активності

В якості оптимальної обрана доза композиту 0,04 г, яка і була використана у наступних дослідженнях.

Дослідження кінетики адсорбції оранжево-жовтого S зразками композитів проводили за методикою, що наведена у пункті 2.5.5. На рисунку 3.34 зображені кінетичні криві адсорбції барвника оранжево-жовтого S зразками композитів активоване вугілля –  $\text{TiO}_2$ . З отриманих залежностей видно, що рівновага в системі «розчин барвника-сорбент» досягається доволі швидко: вже за 10-15 хвилин експерименту майже на всіх зразках досягається плато.

Для усіх досліджених зразків композитів отримані ізотерми належать до класу L2 за класифікацією Гільса, що дозволяє припустити, що за певної концентрації адсорбтиву досягається граничне значення адсорбції.

Як видно на рисунку 3.34, характер кінетичних кривих усіх зразків подібний, адсорбційна рівновага в системі настає відносно швидко, вже за 5 хвилин. Для зразка АВ- $\text{TiO}_2(2\text{F})$  спостерігалися нижчі значення адсорбції, в порівнянні з іншими композитами.

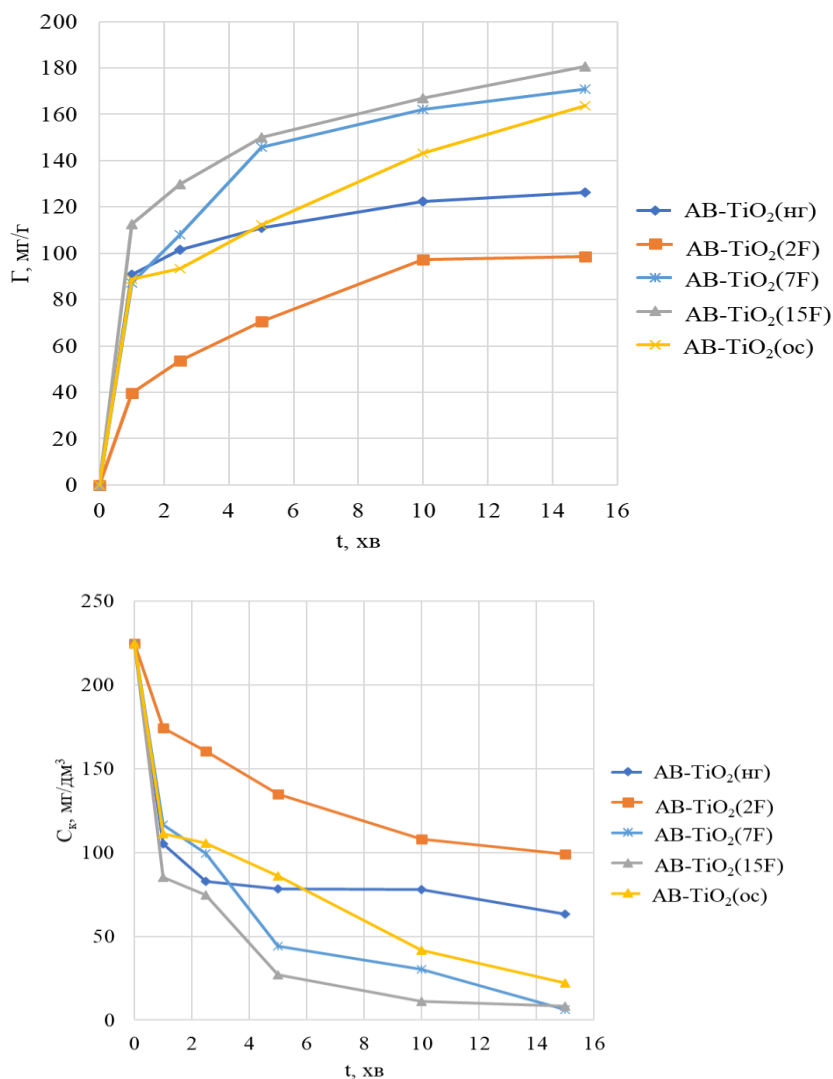


Рис. 3.34 Кінетичні криві адсорбції оранжево-жовтого S зразками композитів активоване вугілля – TiO<sub>2</sub>

Отримані дані кінетики адсорбції оранжево-жовтого S були оброблені за допомогою кінетичних моделей, зокрема моделями псевдо-першого та псевдо-другого порядків. Рівняння кінетичних моделей та форми їх застосування до експериментальних даних приведені у Додатку Г.

Значення параметрів для моделей псевдо-першого та псевдо-другого порядків, та коефіцієнти кореляції представлені у таблиці 3.1. Константи моделей та відповідні розрахункові значення теоретичної адсорбційної ємності ( $Q_{max}$ ) були отримані обробкою відповідних кінетичних кривих адсорбції оранжево-жовтого S зразками композитів. Значення коефіцієнтів кореляції ( $R^2$ ) для моделі псевдо-першого порядку



коливаються в межах між 0,9929 та 0,9986, в той час як при використанні моделі псевдо-другого порядку для усіх зразків  $R^2$  знаходиться в межах 0,9764-0,9970.

Таблиця 3.11

**Кінетичні параметри адсорбції оранжево-жовтого S зразками композитів [134,135]**

Зразки композитів	Псевдо-перший порядок			Псевдо-другий порядок		
	$\Gamma$	$k_1$	$R^2$	$\Gamma$	$k_2$	$R^2$
AB-TiO <sub>2</sub> (нГ)	88,83671	0,0173	0,9986	129,9	0,0119	0,9970
AB-TiO <sub>2</sub> (2F)	187,2229	0,0286	0,9929	117,6	0,0028	0,9764
AB-TiO <sub>2</sub> (7F)	142,6223	0,0812	0,9977	200,0	0,0026	0,9906
AB-TiO <sub>2</sub> (15F)	117,766	0,067	0,9953	188,7	0,0043	0,9944
AB-TiO <sub>2</sub> (ос)	148,9186	0,059	0,9959	178,6	0,0027	0,9805

Таким чином, можна зробити висновок, що адсорбція оранжево-жовтого S краще описується за допомогою моделі псевдо-першого порядку, що вказує на те, що адсорбція цього барвника лімітується його дифузією в порах композитного адсорбенту. На це також вказують відносно вищі значення констант швидкості, розраховані для моделі псевдо-першого порядку. Однак близькі значення коефіцієнта кореляції  $R^2$  вказують на те, що в системі має місце також хімічна взаємодія між адсорбатом та адсорбентом, що також впливає на загальну швидкість адсорбційного процесу. Окрім цього, розраховані значення теоретичної адсорбційної ємності ( $\Gamma$ ) за моделлю псевдо-другого порядку виявилися ближчими до експериментально отриманих.

За методикою, що наведена у 2.5.6, проводили оцінку ефективності адсорбційного вилучення барвника оранжево-жовтого S зразками композитів. В дослідженні використовували дозу композиту 0,04 г.

Результати дослідження адсорбційної активності зразків композитів активоване вугілля – TiO<sub>2</sub> в процесі адсорбційного вилучення барвника оранжево-жовтого S наведено на рисунку 3.35.

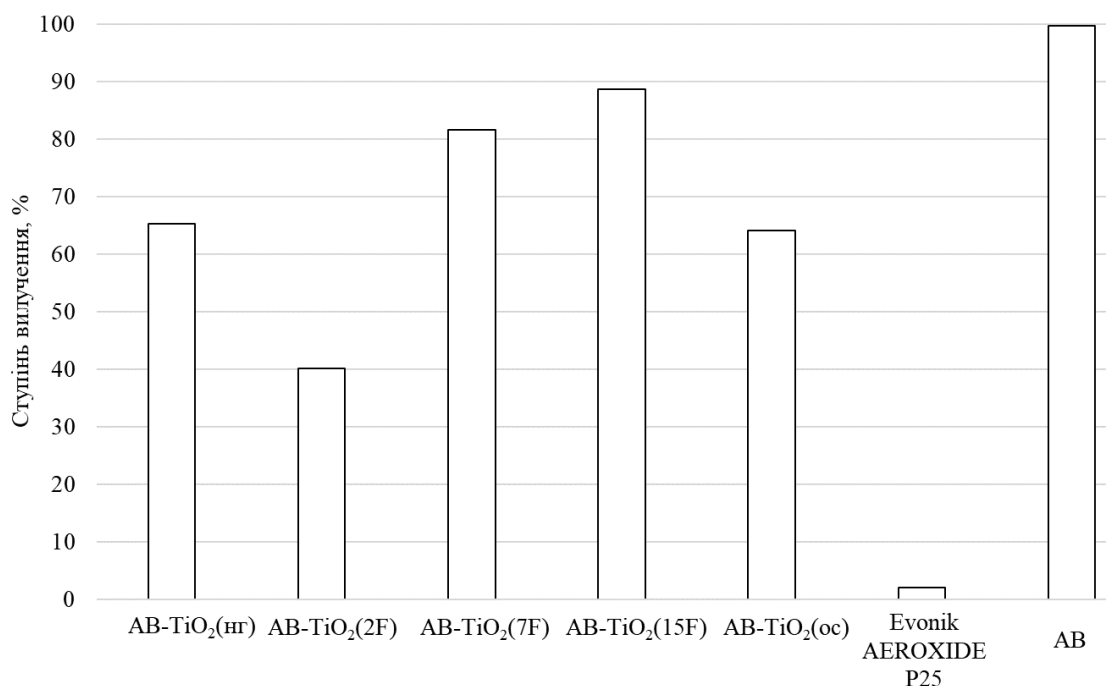


Рис. 3.35 Ефективність адсорбційного вилучення оранжево-жовтого S зразками композитів активоване вугілля – TiO<sub>2</sub>

З рисунка 3.35 видно, що усі зразки демонструють значну активність в процесі адсорбційного вилучення цього барвника, і їхня ефективність в досліджуваному процесі коливається в межах від 40 до 90%. Найвищу ефективність демонстрував зразок композиту AB-TiO<sub>2</sub>(15F), для якого ступінь вилучення становив 90%.

Найнижчу ефективність в процесі адсорбційного вилучення метиленового синього з розчину демонстрував зразок AB-TiO<sub>2</sub>(2F).

### 3.4.2 Дослідження фотокаталітичних властивостей

За методикою, що наведена у пункті 2.6.2, проводили визначення оптимальної дози композиту «активоване вугілля-TiO<sub>2</sub>» для проведення фотокаталітичних досліджень. Результати дослідження оптимальної дози зразків композитів активоване вугілля – TiO<sub>2</sub> на прикладі зразка AB-TiO<sub>2</sub>(нг) у вигляді залежності представлені на рисунку 3.36.

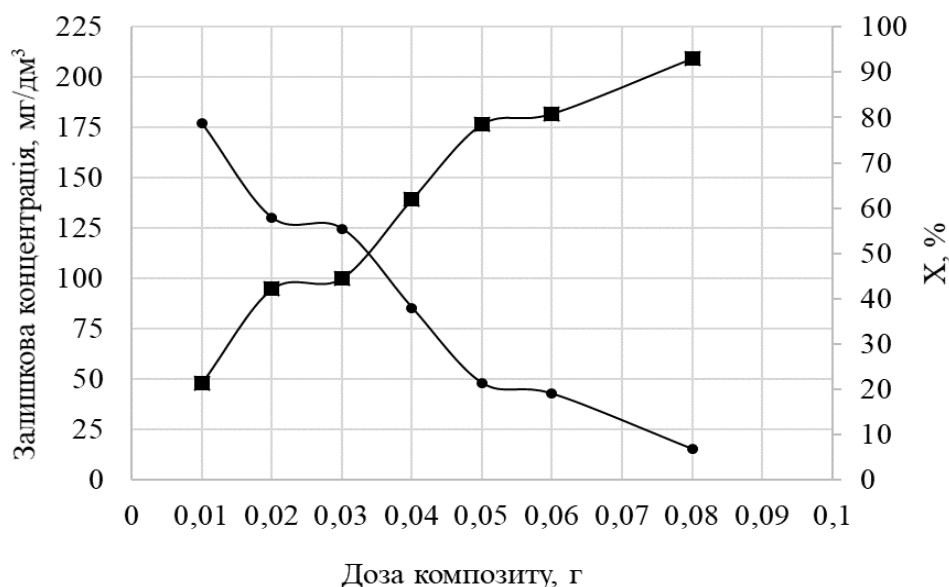


Рис 3.36 Підбір дози композиту для фотокаталітичних експериментів

В якості оптимальної обрана доза композиту 0,04 г, яка і була використана у наступних дослідженнях.

Дослідження фотокаталітичної активності композитів активоване вугілля –  $\text{TiO}_2$  проводили за методикою, що наведена в пункті 2.6.2 з використанням розчину оранжево-жовтого S з початковою концентрацією 225 мг/дм³ та двома джерелами УФ-випромінювання потужністю 8 та 24W тривалістю 5 хвилин. Результати дослідження наведені у на рисунку 3.37.

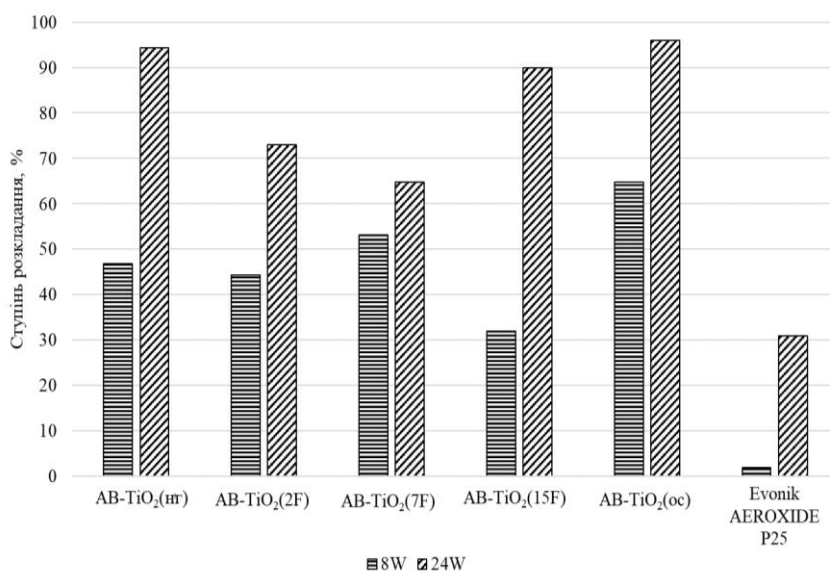


Рис 3.37 Ступінь фотокаталітичного розкладання оранжево-жовтого S композитами за двох різних потужностей опромінення

З рисунка 3.37 видно, що фотокаталітичне розкладання барвника оранжево-жовтого S з розчину з використанням композитних фотокаталізаторів за інтенсивності опромінення 8 W є доволі високим і для всіх зразків перевищує 35%. Однак при збільшенні інтенсивності опромінення до 24 W спостерігається значне зростання ступеню розкладання барвника для всіх зразків (від 10 до 55%). Найбільше зростання ступеню розкладання барвника спостерігається для зразків АВ- $\text{TiO}_2(15\text{F})$  та АВ- $\text{TiO}_2(\text{нг})$ , яке складає 55 та 45% відповідно.

### 3.9 Адсорбційна та фотокаталітична активність по відношенню до диклофенака натрію

Дослідження адсорбційних властивостей зразків композитів активоване вугілля –  $\text{TiO}_2$  проводили згідно методики, що наведена у пункті 2.5.4.

Для оцінки ефективності адсорбційного вилучення диклофенака натрію зразками композитів активоване вугілля –  $\text{TiO}_2$  використовували його модельний розчин диклофенака натрію з початковою концентрацією 100 мг/дм<sup>3</sup>. Визначення початкової та залишкової концентрації поллютанту проводили спектрофотометричним методом.

На основі даних, отриманих в попередніх дослідженнях з барвниками було прийнято рішення використовувати у подальших дослідженнях дозу композиту 0,04 г.

Результати дослідження адсорбційної активності композитів активоване вугілля –  $\text{TiO}_2$  в процесі адсорбційного вилучення диклофенка натрію наведено на рисунку 3.38.

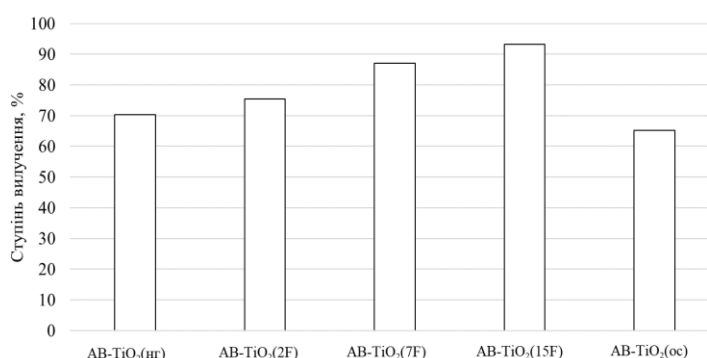


Рис. 3.38 Ефективність адсорбційного вилучення диклофенака натрію композитами активоване вугілля –  $\text{TiO}_2$

З рисунка 3.38 видно, що усі зразки є ефективними в процесі адсорбційного вилучення диклофенака натрію з розчину. Для усіх зразків ступінь вилучення перевищує 60%. Найнижчий ступінь вилучення (65%) спостерігається для зразка АВ- $\text{TiO}_2(\text{oc})$ , а найвищий, 93% — для зразка АВ- $\text{TiO}_2(15\text{F})$ .

Дослідження фотокаталітичної активності зразків композитів активоване вугілля –  $\text{TiO}_2$  проводили за методикою наведеною в пункті 2.6.2 з використанням розчину диклофенака натрію з початковою концентрацією  $100 \text{ мг/дм}^3$  і джерела УФ-випромінювання потужністю 8 W та 24 W тривалістю 5 хвилин. Результати дослідження наведені у на рисунку 3.39.

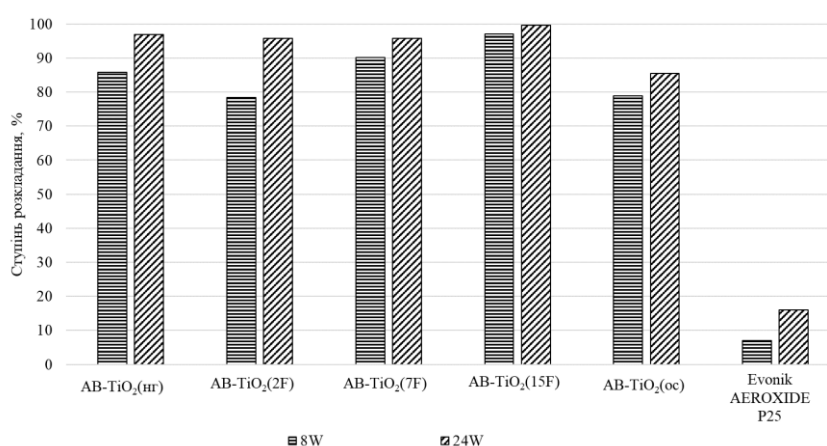


Рис. 3.39 Ефективність фотокаталітичного розкладання диклофенака натрію композитами активоване вугілля –  $\text{TiO}_2$

З рисунка 3.39 видно, що фотокаталітичне вилучення диклофенака натрію з розчину з використанням композитних фотокаталізаторів за обох інтенсивностей випромінювання є доволі високим і знаходиться в межах від 80 до 100% для зразка АВ- $\text{TiO}_2(15\text{F})$ . За інтенсивності 8W спостерігаються дещо нижчі значення ступеня вилучення, порівняно з 24W для усіх зразків. Найнижчий ступінь вилучення спостерігається для зразка АВ- $\text{TiO}_2(2\text{F})$  за інтенсивності випромінювання 8W. Для цього зразка спостерігається найбільший вплив інтенсивності випромінювання, адже при її зростанні до 24W ступінь вилучення зростає на 15%. Для решти зразків відмінності у ступені вилучення диклофенака натрію за обох інтенсивностей випромінювання відрізняються менш значно.

За інтенсивності випромінювання 24 W також були досліджені спектри вихідного розчину диклофенака натрію до та після фотокаталітичної обробки з використанням зразків композитів, та вихідного розчину до та після опромінення УФ-лампою без фотокаталізатора. Отримані спектри наведені на рисунку 3.40.

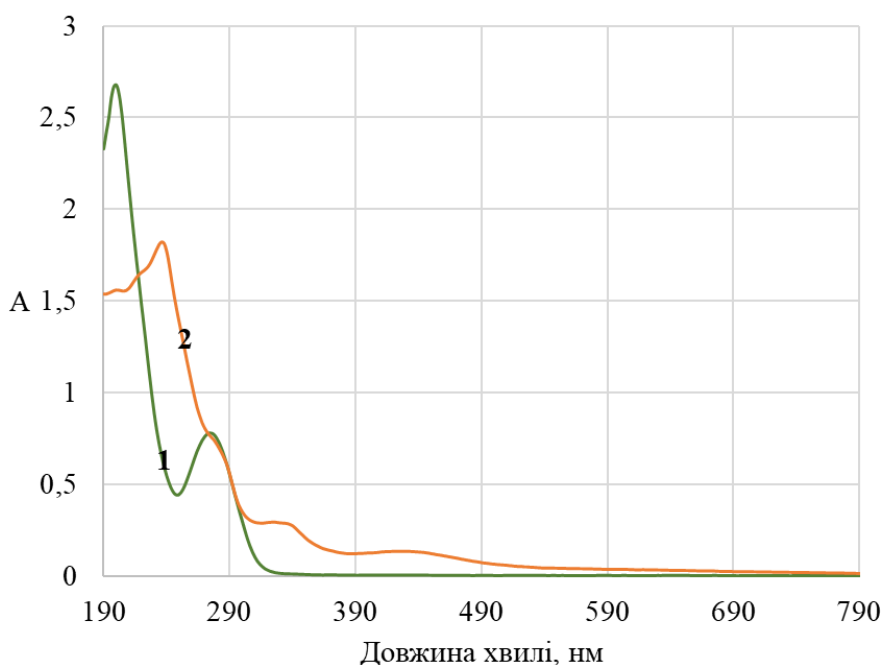


Рис. 3.40 Спектри розчину диклофенака натрію вихідного (1) та після опромінення ультрафіолетом 24 W (2)

З рисунка 3.40 видно, що опромінення розчину диклофенака натрію УФ-випромінюванням з інтенсивністю 24 W очікувано приводить до фотодеградації його молекул, тобто він є фотонестабільною субстанцією. Після ультрафіолетового опромінення характеристичний спектр диклофенака натрію змінюється: в області 310-350 нм спостерігається формування плато, яке відповідає накопиченню продуктів деградації субстанції. В області 230-290 нм, де знаходиться характеристичний пік диклофенака натрію, також спостерігається формування плеча, за рахунок наростання інтенсивності піка в області 240 нм.

При фотокаталітичних дослідженнях з використанням зразків композитів спостерігається різке і значне зниження оптичної густини у всьому діапазоні спектра (див. рис. 3.40 та 3.41). Для усіх зразків характер спектра зберігається, що дає

можливість припустити, що для усіх зразків композитів механізм фотодеструкції диклофенака натрію однаковий. Окрім того, характер спектрів, отриманих з використанням зразків композитів вказує на те, що вони інтенсифікують процес фотодеструкції диклофенака натрію.

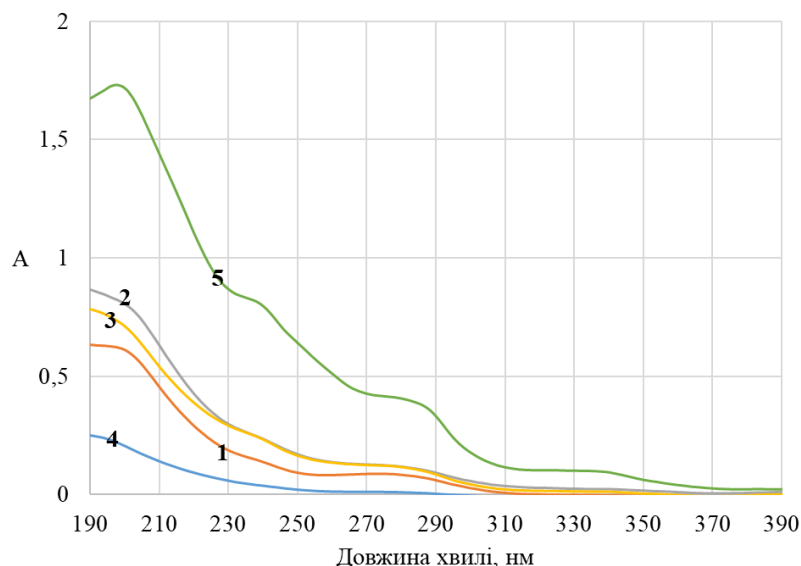


Рис. 3.41 Спектри розчину диклофенака натрію після опромінення УФ потужністю 24W у присутності композитів: 1) AB-TiO<sub>2</sub>(нг); 2) AB-TiO<sub>2</sub>(2F); 3) AB-TiO<sub>2</sub>(7F); 4) AB-TiO<sub>2</sub>(15F); 5) AB-TiO<sub>2</sub>(ос)

### Висновки до розділу 3

1. З метою підбору раціональних умов синтезу титан (IV) оксиду, було проведено дослідження зразків чистого TiO<sub>2</sub>, синтезованого з прекурсору TiCl<sub>3</sub>, в процесах адсорбційного вилучення та фотокаталітичного розкладання глюкози. Умови синтезу зразків з найбільшою фотокаталітичною активністю при найменшій адсорбційній ємності були обрані та покладені в основу синтезу двох лабораторних серій зразків: чистого титан (IV) оксиду та його композитів з активованим вугіллям, але вже з використанням іншого, менш вивченого прекурсору – титану (III) сульфату. Це були фотокаталізатори, що синтезувались за таких умов: низькотемпературний гідролізу, низькотемпературний гідроліз з модифікуванням йонами фтору, а також методом осадження гідроксидом амонію без гідролізу.

2. Методом електронної мікроскопії встановлено, що часточки  $\text{TiO}_2$ , які синтезовані методом низькотемпературного гідролізу із прекурсору титан (III) сульфату, мають еліпсоїдну гладку форму, а їх розмір варіюється в широкому діапазоні: від кількох десятків до кількох сотень нанометрів.

3. СЕМ-зображення композитів активоване вугілля –  $\text{TiO}_2$  свідчать, що часточки  $\text{TiO}_2$  осаджуються на поверхні активованого вугілля у вигляді нерівномірних плоских пластівців, розміри яких коливаються від кількох десятків до кількох сотень нанометрів.

4. Рентгенофазовий аналіз отриманих композитів активоване вугілля –  $\text{TiO}_2$  показав, що зразки, які синтезовані методом низькотемпературного гідролізу і з, і без допantu, мають кристалічну структуру. Фазовий склад композиту АВ- $\text{TiO}_2$ (нг) представлений сумішшю рутилу, брукіту та аморфної фази; композити, що синтезовані з використанням допantu, мають кристалічну структуру анатазу. Композит, що отриманий методом прямого осадження, має повністю аморфну структуру. Крім цього, в модифікованих композитах має місце зміщення кутів  $2\theta$  в область вищих значень порівняно з еталонним анатазом. Таке зміщення зазвичай свідчить про наявність в решітці гостей йонів, що в даному випадку слугує доказом того, що частина атомів  $\text{O}^-$  в решітці анатазу заміщується на  $\text{F}^-$ .

5. Методом низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту досліджено порувану структуру композитів і з'ясовано, що вони є змішано поруватими адсорбентами з досить розвиненою площею поверхні (близько  $1100 \text{ м}^2/\text{г}$ ) та розгалуженою системою мікро- та мезопор.

6. При оцінюванні адсорбційної здатності чистого  $\text{TiO}_2$  встановлено, що найвищий ступінь вилучення глюкози (83 %) з розчинів вихідної концентрації 0,01% спостерігався для зразка  $\text{TiO}_2$ (ос), тобто отриманого шляхом прямого осадження без гідролізу. Композити активоване вугілля –  $\text{TiO}_2$  адсорбували глюкозу значно активніше у порівнянні з чистим  $\text{TiO}_2$ , оскільки концентрація модельних вихідних розчинів глюкози відрізнялась на 3 порядки.

7. По відношенню до барвника метиленового синього всі (окрім осадженого) композити виявились менш адсорбційно активними у порівнянні з вихідним



активним вугіллям. При фотокаталітичному розкладанні метиленового синього композити були на порядок більш активними, ніж відповідні зразки чистого  $\text{TiO}_2$ .

8. Дослідження ТНЗ методом рН-метрії показало, що усі композити, синтезовані методом низькотемпературного гідролізу з та без допанта, належать до сильнокислотних матеріалів, а зразок, отриманий методом осадження, – до слабокислотних.

9. По відношенню до барвника оранжево-жовтого S всі синтезовані композитні адсорбенти були менш активними, ніж вихідне активоване вугілля. Фотокаталітична активність композитів активоване вугілля –  $\text{TiO}_2$  дуже сильно, але непропорційно і нелінійно залежала від інтенсивності ультрафіолетового випромінювання, і в усіх експериментах вона була вищою ніж у відомого промислового фотокаталізатора EVONIK AEROXIDE  $\text{TiO}_2$  P25.

10. Диклофенак дуже енергійно (на 65-93%) адсорбувався на поверхні композитів активоване вугілля– $\text{TiO}_2$ , однак фотокаталітично розкладався у їх присутності ще активніше: ступінь фотокаталітичного розкладання становив 80-100%, не сильно залежав від інтенсивності ультрафіолетового опромінення і в усіх випадках був вищим (у 5-8 разів) ніж у відомого промислового фотокаталізатора EVONIK AEROXIDE  $\text{TiO}_2$  P25.

*Результати експериментальних досліджень даного розділу наведено в таких публікаціях:*

*Статті:*

1. **Kukh A.A.**, Ivanenko I.M., Astrelin I.M.  $\text{TiO}_2$  and its composites as effective photocatalyst for glucose degradation processes. *Applied Nanoscience*. 2019. Vol. 9(5), P. 677-682. Іноземне видання. Журнал цитується наукометричними базами SCOPUS і Web of Science. **ISSN:2190-5509 (E-ISSN: 2190-5517)**. ***(Особистий внесок здобувача: планування та проведення експериментальних досліджень, обробка результатів досліджень, підготовка статті)***.

За даними Scimago Journal & Country Rank предметна область Materials Science і відповідна категорія Materials Science (miscellaneous) належать до квадриля Q2:

<https://www.scimagojr.com/journalsearch.php?q=21100886227&tip=sid&clean=0>.

2. Ivanenko I.M., **Kukh A.A.**, Byts O.V., Astrelin I.M. Synthesis and Adsorption Activity of  $\text{TiO}_2$ /Activated Carbon Composites / Ed. G. Neeraja Rani, J. Anjaiah, P. Raju. Hamburg, Germany: American Institute of Physics Publishing, 2020, Vol. 2269, Iss. 1. 030099; <https://doi.org/10.1063/5.0019932>. Іноземне видання. Видання входить до наукометричної бази SCOPUS. **ISSN:0094-243X; (E-ISSN: 1551-7616)**. *(Особистий внесок здобувача: планування та проведення експериментальних досліджень, обробка результатів досліджень, участь у підготовці статті).*

3. Іваненко І.М., Кезікова Ю.Є., **Кух А.А.**, Нагаєвська С. Д. Композитний адсорбент-фотокаталізатор на основі активованого вугілля і титану (IV) оксиду. *Екологічні науки*. 2019. №3(26), С. 138-142. Фахове видання. Журнал входить до переліку ВАК. **ISSN:2306-9716 (E-ISSN: 2664-6110)**. *(Особистий внесок здобувача: планування та проведення експериментальних досліджень, обробка результатів досліджень, участь у підготовці статті).*

Статті у виданнях, що цитуються наукометричною базою даних GOOGLE Scholar:

1. **Кух А.А.**, Іваненко І.М., Биць О.В. Исследование кинетики адсорбции красителей катионного и анионного типа на композитах «активированный уголь –  $\text{TiO}_2$ ». *Комп'ютерне моделювання в хімії та технологіях і системах сталого розвитку – КМХТ-2019: Збірник наукових статей Сьомої міжнар. наук.-практ. конф. – Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2019 – 430 с. 2019. С. 247-253. ISBN 978-617-696-877-1. (Особистий внесок здобувача: планування та проведення експериментальних досліджень, обробка результатів досліджень, підготовка статті).*

2. **Кух А.А.**, Іваненко І.М., Астрелін І.М. Застосування кінетичних моделей до опису процесів рідиннофазної адсорбції барвників зразками композитів «активоване вугілля –  $\text{TiO}_2$ ». *Комп'ютерне моделювання в хімії та технологіях і системах сталого розвитку – КМХТ-2020: Збірник наукових статей Восьмої міжнар. наук.-практ. конф. – Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2020 – 462 с. С. 260-266. ISBN 978-617-696-740-8 2020. (Особистий внесок здобувача: планування та*

*проведення експериментальних досліджень, обробка результатів досліджень, підготовка статті).*

Тези доповідей на конференціях:

1. **Кух А.А.**, Іваненко І.М. (2016). Адсорбційні та фотокаталітичні властивості титану (VI) оксиду та його композитів. *Наукова Україна: Збірник статей II Всеукраїнської наукової конференції (з міжнародною участю)*. Дніпропетровськ, С. 116-118.
2. **Кух А.А.**, Іваненко І.М., Донцова Т.А. (2015). Сорбція глюкози на  $\text{TiO}_2$ . *Матеріали III Міжнародної науково-практичної конференції «Чиста вода. фундаментальні, прикладні та промислові аспекти»*, Київ, С. 128.
3. **Кух А.А.**, Донцова Т.А., Іваненко І.М. (2015). Адсорбція барвників на  $\text{TiO}_2$ . *Тези доповідей VII Міжнародна науково-технічна конференція студентів, аспірантів и молодих вчених «Хімія та сучасні технології»*. Дніпропетровськ, С. 174.
4. **Кух А.А.**, Донцова Т.А., Іваненко І.М. (2015). Адсорбція барвників на  $\text{TiO}_2$ . *Тези доповідей VII Міжнародної науково-технічної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія та сучасні технології»*. Київ, С. 23.
5. Ivanenko I.M., **Kukh A.A.**, Astrelin I.M. (2017).  $\text{TiO}_2$  and its composites as effective photocatalyst for glucose degradation processes. *Abstract book of International research and practice conference: Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2017)*. Chernivtsi, P. 108.
6. **Кух А.А.**, Іваненко І.М. (2017). Дослідження активності композитів "активоване вугілля -  $\text{TiO}_2$ " в процесах вилучення спиртів з водних розчинів. *Proceedings of the V International Scientific and Technical Conference «Pure water. Fundamental, applied and industrial aspects» National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute»*. Kyiv, P. 186.
7. **Kukh A.A.**, Ivanenko I.M. (2017). Adsorption characteristics of composites activated carbon –  $\text{TiO}_2$ . *III Ukrainian-Polish scientific conference «Membrane and Sorption Processes and Technologies»*. Kyiv, P. 205.

8. Ivanenko I., **Kukh A.**, Astrlelin I. Adsorption Properties of Composites «Active Carbon -  $\text{TiO}_2$ ». (2018). *2nd International Conference on Innovations in Natural Science and Engineering (ICINSE 2018)*. Kiev, P. 236.
9. Byts O.V., **Kukh A.A.**, Ivanenko I.M. (2018). Photocatalytic activity of composites «active carbon –  $\text{TiO}_2$ ». *IV Міжнародна науково-практична конференція «Хімічна технологія: наука, економіка та виробництво»*. Шостка, 112-113.
10. **Kukh A.**, Ivanenko I. (2019)  $\text{TiO}_2$ /Activated Carbon Composites: Synthesis, Structure and Adsorption Properties. *International Conference on Multifunctional Materials (ICMM-2019). Materials Chemistry and Physics Section*, Telangana, India, P. 286.
11. Byts O.V., **Kukh A.A.**, Ivanenko I.M. (2019). Composites activated carbon –  $\text{TiO}_2$  for phenol adsorption. *X Всеукраїнська науково-практична конференція молодих учених, аспірантів і студентів «Вода в харчовій промисловості»*. Одеса: ОНАХТ, 2019, С. 28.

## ВИСНОВКИ

1. Відпрацьовано умови синтезу чистого  $\text{TiO}_2$  та  $\text{TiO}_2$  у складі композитів з активованим вугіллям золь-гель методом з використанням методик: низькотемпературного гідролізу, низькотемпературного гідролізу з використанням допantu калій (I) фториду, а також методом осадження. Синтезовано серію чистого титан (IV) оксиду та серію композитів активоване вугілля –  $\text{TiO}_2$ .

2. Вперше встановлено, що при синтезі  $\text{TiO}_2$  з прекурсору титан (III) сульфату осадженням утворюється виключно аморфна фаза; при його гідролізі формується змішана структура брукіту, рутилу та аморфного  $\text{TiO}_2$ ; і лише низькотемпературний гідроліз у присутності допantu калій (I) фториду у різній кількості призводить до утворення чистої модифікації анатаз.

3. Розмір синтезованих часточок чистого  $\text{TiO}_2$  та  $\text{TiO}_2$  у складі композитів коливається в діапазоні від кількох десятків до кількох сотень нанометрів, що підтверджується даними скануючої і просвічуючої електронної мікроскопії.

4. Визначені методом низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту структурно-адсорбційні характеристики зразків композитів свідчать, що всі вони мають розвинену площу поверхні, в середньому  $\sim 1000 \text{ м}^2/\text{г}$ . Вихідне активоване вугілля, що використовувалось в якості поруватого матеріалу-носія, внаслідок його модифікування титан (IV) оксидом втрачає площу своєї внутрішньої поверхні на 10-30%; а сумарну поруватість – на 20-40%.

5. Експериментально встановлено, що адсорбційна здатність композитів активоване вугілля –  $\text{TiO}_2$  по відношенню до глюкози у 5-15 разів вище ніж у вихідного активного вугілля, і на 3 порядки більша ніж у чистого  $\text{TiO}_2$ . З'ясовано, що глюкоза адсорбується на поверхні композитних адсорбентів активоване вугілля –  $\text{TiO}_2$  полімолекулярно. Знайдено, що композити активоване вугілля –  $\text{TiO}_2$  за своєю фотокаталітичною здатністю у кілька разів більш активні у порівнянні з чистим  $\text{TiO}_2$ .

6. По відношенню до барвника метиленового синього всі (окрім осадженого) композити виявились менш адсорбційно активними у порівнянні з вихідним активним вугіллям. При фотокаталітичному розкладанні метиленового

синього композити були на порядок більш активними, ніж відповідні зразки чистого  $\text{TiO}_2$ .

7. Дослідження ТНЗ методом рН-метрії показало, що усі композити, синтезовані методом низькотемпературного гідролізу з та без допанта, належать до сильнокислотних матеріалів, а зразок, отриманий методом осадження, – до слабокислотних.

8. По відношенню до барвника оранжево-жовтого S всі синтезовані композитні адсорбенти були менш активними, ніж вихідне активоване вугілля. Фотокаталітична активність композитів активоване вугілля –  $\text{TiO}_2$  дуже сильно, але непропорційно і нелінійно залежала від інтенсивності ультрафіолетового випромінювання, і в усіх експериментах вона була вищою ніж у відомого промислового фотокаталізатора EVONIK AEROXIDE  $\text{TiO}_2$  P25.

9. Диклофенак дуже енергійно (на 65-93%) адсорбувався на поверхні композитів активне вугілля –  $\text{TiO}_2$ , однак фотокаталітично розкладався у їх присутності ще активніше: ступінь фотокаталітичного розкладання становив 80-100%, не сильно залежав від інтенсивності ультрафіолетового опромінення і в усіх випадках був вищим (у 5-8 разів) ніж у відомого промислового фотокаталізатора EVONIK AEROXIDE  $\text{TiO}_2$  P25.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Low-temperature synthesis, structure-sorption characteristics and photocatalytic activity of  $\text{TiO}_2$  nanostructures / I.N. Ivanenko, T.A. Dontsova, I.M. Astrelin, I.M. Trots. *Journal of Water Chemistry and Technology*. 2016. №1. P. 14–20.
2. Zhu S., Wang D. Photocatalysis: basic principles, diverse forms of implementations and emerging scientific opportunities. *Advanced Energy Materials*. 2017. Vol. 7(23). P. 1700841-1700841.
3. Mahajan S. Mechanisms in heterogeneous photocatalysis. *Encyclopedia of Materials: Science and Technology* / гол. ред. К.Н. Jürgen Buschow, Robert W. Cahn. Amsterdam: Elsevier, 2001. P. 11–15.
4. Sambur J.B., Peng C. Distinguishing direct and indirect photoelectrocatalytic oxidation mechanisms using quantitative single-molecule reaction imaging and photocurrent measurements. *Journal of Physical Chemistry*. 2016. Vol. 120. P. 20668–20676.
5. Salvador P. On the nature of photogenerated radical species active in the oxidative degradation of dissolved pollutants with  $\text{TiO}_2$  aqueous suspensions: a revision on the light of the electronic structure of adsorbed water. *Journal of Physical Chemistry*. 2007. Vol.111. P. 17038–17043.
6. Girish Kumar S., Gomathi Devi L. Review on modified  $\text{TiO}_2$  photocatalysis under UV/visible light: selected results and related mechanisms on interfacial charge carrier transfer dynamics. *Journal of Physical Chemistry*. 2011. Vol. 115. P. 13211-13241.
7. Ibhaddon A., Fitzpatrick P. Heterogeneous photocatalysis: recent advances and applications. *2 C-Tech Innovation*. 2013. №3. P. 12–21.
8. Sclafani A., Palmisano L., Schiavello M. Influence of the preparation methods of titanium dioxide on the photocatalytic degradation of phenol in aqueous dispersion. *Journal of Physical Chemistry*. 1990. Vol.94. P. 829–832.
9. Influence of the preparation method on the photocatalytic activity of Nd-modified  $\text{TiO}_2$  / P. Parnicka, P. Mazierski, T. Grzyb, W. Lisowski, E. Kowalska, B. Ohtani, A. Zaleska-Medynska, J. Nadolna. *Beilstein Journal of Nanotechnology*. 2019. Vol. 9. P. 447-459.

10. The effect of titanium dioxide synthesis technique and its photocatalytic degradation of organic dye pollutants / D. Dodoo-Arhin, F. Paakwah Buabeng, J. M. Mwabora, P. N. Amaniampong, H. Agbe, E. Nyankson, D. Olubiyi Obada, N. Yaw Asiedu. *Heliyon*. 2018. Vol. 4(7). P. 1-23.
11. Effect of the preparation method (sol-gel or hydrothermal) and conditions on the TiO<sub>2</sub> properties and activity for propene oxidation / L. Cano-Casanova, A. Amorós-Pérez, M. Ángeles Lillo-Ródenas, M. Román-Martínez. *Materials*. 2018. Vol. 11. P.1-18.
12. Prasad G., Chandra Babu K.S., Srivastava O.N. Photocatalysis on TiO<sub>2</sub>. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2007. Vol.148. P. 172–177.
13. Nazeeruddin Md.K., Gratzel M.J. Photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2001. Vol.145. P. 252–257.
14. Synthesis of monodisperse mesoporous TiO<sub>2</sub> nanospheres from a simple double-surfactant assembly-directed method for lithium storage / H. Zhu, Y. Shang, Y. Jing, Y. Liu, Y. Liu, A. M. El-Toni, F. Zhang, D. Zhao. *ACS Applied Materials&Interfaces*. 2017. Vol. 8(38). P. 25586-25594.
15. Lee H.K., Lee S.-W. Formation of hollow porous TiO<sub>2</sub> nanospheres via the encapsulation of CO<sub>2</sub> nanobubbles for high-performance adsorption and photocatalysis. *Dalton Transactions*. 2020. Vol. 49(24). P. 8274-8281.
16. Zhang S., Li Y., Li M. Facile synthesis of anatase TiO<sub>2</sub> nanospheres as Anode materials for sodium-ion batteries. *Advanced Materials for Energy Storage and Conversion Applications*. 2018. Vol. 70. P. 1411–1415.
17. TiO<sub>2</sub> nanospheres: a facile size-tunable synthesis and effective light-harvesting layer for dye-sensitized solar cells / S. Wang, Y. Ding, S. Xu, Y. Zhang, G. Li, L. Hu, S. Dai. *Chemistry Europe*. 2014. Vol. 20(17). P. 4916–4920.
18. Core-shell carbon nanosphere-TiO<sub>2</sub> composite and hollow TiO<sub>2</sub> nanospheres prepared by atomic layer deposition / L.P. Bakos, N. Justh, K. Hernádi, G. Kiss, B. Réti, Z. Erdélyi, B. Párditka, I.M. Szilágyi. *Journal of Physics: Conference Series*. 2016. Vol. 1. P. 764.



19. A review of one-dimensional  $\text{TiO}_2$  nanostructured materials for environmental and energy applications / M. Ge, C. Cao, J. Huang, L. Shuhui. *Journal of Materials Chemistry*. 2016. Vol. 4(18). P. 6772-6801.
20. Lee K., Mazare A., Schmuki P. One-dimensional titanium dioxide nanomaterials: nanotubes. *Chemical Reviews*. 2014. Vol. 114(12). P. 9385-9454.
21. One-dimensional titanium dioxide and its application for photovoltaic devices, titanium dioxide – material for a sustainable environment [Электронный ресурс] // Titanium Dioxide – Material for a Sustainable Environment. Режим доступа: <https://www.intechopen.com/books/titanium-dioxide-material-for-a-sustainable-environment/one-dimensional-titanium-dioxide-and-its-application-for-photovoltaic-devices> (дата звернення: 18.09.2019). Назва з екрану.
22. One-dimensional titanium dioxide nanomaterials: nanowires, nanorods, and nanobelts / X. Wang, Z. Li, J. Shi, Y. Yu. *Chemical Reviews*. 2014. Vol 114(19). P. 9346–9384.
23. Heterogeneous integration of  $\text{TiO}_2$  epitaxial growth for one-dimensional photonic crystal: An experimental and theoretical analysis / A. Singh, A. Gupta, A. Tiwari, P. Kumar. *Materials Today Communications*. 2020. Vol. 25. P. 101367-101372.
24. Poulomi R., Berger S., Schmuki P.  $\text{TiO}_2$  Nanotubes: synthesis and applications. *Angewandte Chemie International Edition*. 2011. Vol. 50(13). P. 2904-2939.
25.  $\text{TiO}_2$  nanotubes: Self-organized electrochemical formation, properties and applications / J.M. Macak, H. Tsuchiya, A. Ghicov, K. Yasuda, R. Hahn, S. Bauer, P. Schmuki. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. 2007. Vol. 11. P. 3-18.
26. Tsuchiya H., Schmuki P. Less known facts and findings about  $\text{TiO}_2$  nanotubes. *Nanoscale*. 2020. Vol. 12(15). P. 8119-8132.
27. Two-dimensional hexagonal sheet of  $\text{TiO}_2$  / H. A. Eivari, S. A. Ghasemi, H. Tahmasbi, S. Rostami, S. Faraji, R. Rasoulkhani, S. Goedecker, M. Amsler. *Chemistry of Materials*. 2017. Vol. 29(20). P. 8594–8603.
28. Single-crystalline ultrathin 2D  $\text{TiO}_2$  nanosheets: A bridge towards superior photovoltaic devices / L. Sheng, T. Liao, L. Kou, Z. Sun. *Materials Today Energy*. 2017. Vol. 3. P. 32-39.

29. Two-dimensional amorphous  $\text{TiO}_2$  nanosheets enabling high-efficiency photoinduced charge transfer for excellent SERS Activity / X. Wang, W. Shi, S. Wang, H. Zhao, J. Lin, Z. Yang, M. Chen, L. Guo. *Journal of the American Chemical Society*. 2019. Vol. 141(14). P. 5856–5862.
30.  $\text{TiO}_2$  nanosheets with exposed {001} facets for photocatalytic applications / S. Ponnappa, S. Wageh, A. A. Al-Ghamdi, J. Yu. *Nano Research*. 2015. Vol. 9(1). P. 12274-12299.
31. Ahmad A., Awan G. H., Aziz S. Synthesis and applications of  $\text{TiO}_2$  nanoparticles. *Pakistan Engineering*. 2009. Vol. 283. P. 3107–3116.
32. Three-dimensional assembly structure of anatase  $\text{TiO}_2$  hollow microspheres with enhanced photocatalytic performance / Y.Tang, S.Zha, L.Wang, B.Zhang, M.Ding. *Results in Physics*. 2017. Vol. 7. P. 1590-1594.
33. Fattakhova-Rohlfing D., Zaleska A., Bein T. Three-dimensional titanium dioxide nanomaterials. *Chemical Reviews*. 2014. Vol. 114(19). P. 9487–9558.
34. Three-dimensional monodispersed  $\text{TiO}_2$  microsphere network formed by a sub-zero sol-gel method / Y. Chang, P. He, Z. Wei, Y. Chen, H. Wang, C. Wu. *Materials Letters*. 2020. Vol. 268. P. 127592.
35. One-pot self-assembled three-dimensional  $\text{TiO}_2$ -graphene hydrogel with improved adsorption capacities and photocatalytic and electrochemical activities / Z. Zheye. F. Xiao, Y. Guo, S. Wang. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2013. Vol. 5(6). P. 2227–2233.
36. Lee H., Lee S., Lee Y. Innovative three-dimensional (3D) eco- $\text{TiO}_2$  photocatalysts for practical environmental and bio-medical applications. *Scientific Reports*. 2014. Vol. 4. P. 1-8.
37. Diebold U. The surface science of titanium dioxide. *Surface Science Reports*. 2002. P. 53–229.
38.  $\text{TiO}_2$  Rutile mp-2657:  $\text{TiO}_2$  (tetragonal,  $P4_2/mnm$ , 136) [Електронний ресурс]: довідник. Режим доступу: <https://materialsproject.org/materials/mp-2657/> (дата звернення: 12.06.2018). Назва з екрану.

39. TiO<sub>2</sub> Anatase mp-390: TiO<sub>2</sub> (tetragonal, I4<sub>1</sub>/amd, 141) [Електронний ресурс]: довідник. Режим доступу: <https://materialsproject.org/materials/mp-390/> (дата звернення: 12.06.2018). Назва з екрану.
40. TiO<sub>2</sub> brookite (TiO<sub>2</sub> bro) crystal structure [Електронний ресурс]: довідник. Режим доступу: [https:// materials.springer.com/ isp/ crystallographic/ docs/ sd\\_1127758](https://materials.springer.com/isp/crystallographic/docs/sd_1127758) (дата звернення: 12.06.2018). Назва з екрану.
41. Tanaka K., Capule M. F.V., Hisanaga T. Effect of crystallinity of TiO<sub>2</sub> on its photocatalytic action. *Chemical Physics Letters*. 1991. Vol.187. P.73–76.*Scientific Reports*. 2014. Vol. 4. P. 6740
42. Chen X., Mao S.S. Titanium dioxide nanomaterials: Synthesis, properties, modifications, and applications. *Chemical Reviews*. 2007. Vol.107(7). P. 2891–2959.
43. Халявка Т.О. Фотокаталітична активність різновидностей діоксиду титану: дис. ... к-та. хім. наук. К. Ін-т хімії поверхні, 2002. 240 с.
44. Thompson T.L., Yates Jr.J.T. Surface science studies of the photoactivation of TiO<sub>2</sub>-New photochemical processes. *Chemical Reviews*. 2006. Vol.106. P. 4428–4453.
45. Nowotny M.K., Bak T., Nowotny J. Electrical properties and defect chemistry of TiO<sub>2</sub> single crystal. III. Equilibration kinetics and chemical diffusion. *Journal of Physical chemistry*. 2006. Vol.110(33). P. 16292–16301.
46. Zhang Q., Gao L., Guo J. Effects of calcination on the photocatalytic properties of nanosized TiO<sub>2</sub> powders prepared by TiCl<sub>4</sub> hydrolysis. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2000. Vol. 26(3). P. 207–215.
47. Спицкий С.В. Фотокаталитическое обесцвечивание и снижение токсичности сточных вод, содержащих растворенные азокрасители: дис. ... д-ра хим. наук. С.-Петербург. Ун. технолог. и дизайна. 2003. 327 с.
48. Wunderlich W., Oekermann T., Miao L. Electronic properties of nanoporous TiO<sub>2</sub>-and ZnO-thin films-comparison of simulations and experiments. *Journal of Ceramic Processing Research*. 2004. Vol.5. P. 343–354.
49. Савинов Е.Н. Фотокаталитические методы очистки воды и воздуха. Соросовский образов. журнал. 2000, Т. 6. № 11. С. 52–56.

50. Yi-Bing X., Chun-wei Y. Calculation method of quantum efficiency to TiO<sub>2</sub> nanocrystal photocatalysis reaction. *Journal of Environmental Sciences*. 2002. Vol.14. P. 70–75.
51. Dahl M., Liu Y., Yin Y. Composite titanium dioxide nanomaterials. *Chemical Reviews*. 2014. Vol. 114. P. 9853–9889.
52. Enhanced visible-light photocatalytic performance of nanosized anatase TiO<sub>2</sub> doped with CdS quantum dots for cancer-cell treatment / K. Huang, L. Chen, J. Deng, J. Xiong. *Journal of Nanomaterials*. 2012. Vol. 2012(1). P. 1-12.
53. TiO<sub>2</sub> coating on metal and polymer substrates by nano-particle deposition system (NPDS) / D.M.Chun, M.H.Kim, J.C.Lee, S.H.Ahn. *CIRP Annals*. 2008. Vol. 57(1). P. 551-554.
54. Review on the photocatalyst coatings of TiO<sub>2</sub>: fabrication by mechanical coating technique and its application / Y. Lu, S. Guan, L. Hao, H. Yoshida. *Coatings*. 2015. Vol. 5(3). P. 425-464
55. Pastore M., Etienne T., De Angelis F. Structural and electronic properties of dye-sensitized TiO<sub>2</sub> for solar cell applications: from single molecules to self-assembled monolayers. *Journal of Materials Chemistry*. 2016. Vol. 4. P. 4346-4373.
56. Visible-light activation of TiO<sub>2</sub> by dye-sensitization for degradation of pharmaceutical compounds / J. Diaz-Angulo, I. Gomez-Bonilla, C. Jimenez-Tohapanta, M. Mueses, M. Pinzona, F. Machuca-Martinez. *Photocaemical & Photobiological Sciences*. 2019. Vol. 4. P. 897-904.
57. The Function of TiO<sub>2</sub> with respect to sensitizer stability in nanocrystalline dye solar cells / A. Barkschat, T. Moehl, B. Macht, H. Tributsch. *International Journal of Photoenergy*. 2008. Vol. 2008(4). P. 1-13.
58. Dye bonding to TiO<sub>2</sub>: in situ attenuated total reflection infrared spectroscopy study, simulations, and correlation with dye sensitized solar cell characteristics / B. Völker, F. Wölzl, T. Bürgi, D. Lingenfelter. *Langmuir*. 2012. Vol. 28. P. 11354–11363.
59. Barea E. M., Bisquert J. Properties of chromophores determining recombination at the TiO<sub>2</sub>–dye–electrolyte interface. *Langmuir*. 2013. Vol. 29. P. 8773–8781.

60. Preparation and characterization of TiO<sub>2</sub>–SiO<sub>2</sub> nano-composite thin films / C.H. Kwon, J.H. Kim, I.S. Jung, H. Shin, K.H. Yoon. *Ceramics International*. 2003. Vol. 29(8). P. 851-856.
61. Anderson C., Bard A.J. An improved photocatalyst of TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> prepared by a sol-gel Synthesis. *Journal of Physical Chemistry*. 1995. Vol. 99(24). P. 9882–9885.
62. Sol–gel synthesis of TiO<sub>2</sub>–SiO<sub>2</sub> photocatalyst for β-naphthol photodegradation / S. Qourzal, N. Barka, M. Tamimi, A. Assabbane. *Materials Science and Engineering C*. 2009. Vol. 29(5). P. 1616-1620.
63. Preparation and photocatalytic properties of TiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite loaded catalysts / W. Ma, R. Li, Y. Li, H. Du. *Journal of Chemistry*. 2015. Vol. 2015. P. 1-7.
64. TiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> binary mixed oxide surfaces for photocatalytic NO<sub>x</sub> abatement / A.M.Soylu, M.Polat, D.A. Erdogan, Z. Say, C. Yıldırım, Ö. Birer, E. Ozensoy. *Applied Surface Science*. 2014. Vol. 318. P. 142-149.
65. Nanoparticulate TiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> photocatalytic media: effect of particle size and polymorphism on photocatalytic activity / M. Bouslama, M. Amamra, Z. Jia, M.B. Amar. *ACS Catalysis*. 2012. Vol. 2. P. 1884-1892.
66. Anderson C., Bard A.J. Improved photocatalytic activity and characterization of mixed TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> materials. *Journal of Physical Chemistry*. 1997. Vol. 101(14). P. 2611–2616.
67. Bandara J., Handapangoda C.C., Jayasekera W.G. TiO<sub>2</sub>/MgO composite photocatalyst: The role of MgO in photoinduced charge carrier separation. *Applied Catalysis B Environmental*. 2004. Vol. 50(2). P. 83-88.
68. Rangarajan G., Ravikumar B.N., Ramesh R.N.K. Synthesis of MgO/TiO<sub>2</sub> nanocomposite and its application in photocatalytic dye degradation. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*. 2018. Vol. 16(8). P. 1-14.
69. Choi W., Termin A., Hoffmann M.R. The role of metal ion dopants in quantum-sized TiO<sub>2</sub>: correlation between photoreactivity and charge carrier recombination dynamics. *Journal of Physical Chemistry*. 1994. Vol. 98(51). P. 13669–13679.

70. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides / R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki. *Science*. 2001. Vol. 293(5528). P. 269–271.
71. Shuai Y., Kawasaki S., Mori K. Synthesis and photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> nanoparticles fluorine-modified with TiF<sub>4</sub>. *Research on Chemical Intermediates*. 2007. Vol. 34(4). P. 331–337.
72. Umadevi M., Sangari M., Parimaladevi R. Enhanced photocatalytic, antimicrobial activity and photovoltaic characteristics of fluorine doped TiO<sub>2</sub> synthesized under ultrasound irradiation. *Journal of Fluorine Chemistry*. 2013. Vol.156. P. 209–213.
73. Fillipanos P.-P., Kelaidis N., Vasilopoulou M. Defect processes in F and Cl doped anatase TiO<sub>2</sub>. *Scientific Reports*. 2019. Vol. 9(1). P. 19970-19981.
74. Dozzi M. V., D'Andrea C., Ohtani B. Fluorine-doped TiO<sub>2</sub> materials: photocatalytic activity vs time-resolved photoluminescence. *Journal of Physical Chemistry*. 2013. Vol. 48. P. 25586–25595.
75. Fluorine-doped titanium dioxide: synthesis, structure, morphology, size and photocatalytic activity / E. Bayan, T.G. Lupeiko, E.V. Kolupaeva L.E. Pustovaya. *Advanced Materials*. 2017. P.17–24.
76. Effects of F- doping on the photocatalytic activity and microstructures of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> powders / J.C. Yu, J.G. Yu, W.K. Ho, Z.T. Jiang, L. Zhang. *Chemistry of Materials*. 2002. Vol. 14(9). P. 3808-3816.
77. Enhancement of photocatalytic activity of mesoporous TiO<sub>2</sub> powders by hydrothermal surface fluorination treatment / J. Yu, W. Wang, B. Cheng, B.-L. Su. *Journal of Physical Chemistry*. 2009. Vol.113(16). P. 6743-6750.
78. Morphology change and band gap narrowing of hierarchical TiO<sub>2</sub> nanostructures induced by fluorine doping / Y. Dong, M. Kapilashrami, Y. Zhang, J. Guo, *CrystEngComm* 2013. Vol. 15(48). P. 10657-10664.
79. Preparation of controllable crystalline titania and study on the photocatalytic properties / M. Yan, F. Chen, J. Zhang, M.J. Anpo. *Journal of Physical Chemistry*. 2005. Vol. 109(18). P. 8673-8678.

80. Rudiger, S.; Kemnitz, E. The fluorolytic sol-gel route to metal fluorides-a versatile process opening a variety of application fields. *Dalton Transactions*. 2008. Vol. 9(9). P. 1117-1127.
81. One-step hydrothermal fabrication and photocatalytic activity of surface-fluorinated TiO<sub>2</sub> hollow microspheres and tabular anatase single micro-crystals with high-energy facets / J. Yu, Q. Xiang, J. Ran, S. Mann. *CrystEngComm*. 2010. Vol. 12(3). P. 872-879.
82. Anatase TiO<sub>2</sub> single crystals with a large percentage of reactive facets / H.G. Yang, C.H. Sun, S.Z. Qiao, J. Zou, G. Liu, S.C. Smith, H.M. Cheng, G.Q. Lu. *Nature*. 2008. Vol. 453(7195). P. 638-641.
83. Exceptional photocatalytic activity of 001-facet-exposed TiO<sub>2</sub> mainly depending on enhanced adsorbed oxygen by residual hydrogen fluoride / Y. Luan, L. Jing, Y. Xie, X. Sun, Y. Feng, H. Fu. *ACS Catalysis*. 2013. Vol. 3(6). P. 1378-1385.
84. The nature of defects in fluorine-doped TiO<sub>2</sub> / A.M. Czoska, S. Livraghi, M. Chiesa, E. Giamello, S. Agnoli, G. Granozzi, E. Finazzi, C. Di Valentin, G. Pacchioni. *Journal of Physical Chemistry*. 2008. Vol. 112(24). P. 8951-8956.
85. Probing the optical property and electronic structure of TiO<sub>2</sub> nanomaterials for renewable energy applications / M. Kapilashrami, Y. Zhang, Y.-S. Liu, A. Hagfeldt, J. Guo. *Chemical Reviews*. 2014. Vol. 114(19). P. 9662-9707.
86. Fluorinated semiconductor photocatalysts: tunable synthesis and unique properties / S. Liu, J. Yu, B. Cheng, M. Jaroniec. *Advances in Colloid and Interface Science*. 2012. Vol. 173. P. 35-53.
87. Liu S., Yu J., Jaroniec M. Anatase TiO<sub>2</sub> with dominant high-energy {001} facets: Synthesis, Properties, and Applications. *Chemistry of Materials*. 2011. Vol. 23(18). P. 4085-4093.
88. Theoretical studies on anatase and less common TiO<sub>2</sub> phases: bulk, surfaces, and nanomaterials / F. De Angelis, C. Di Valentin, S. Fantacci, A. Vittadini, A. Selloni. *Chemical Reviews*. 2014. Vol. 114(19). P. 9708-9753.

89. Wuyi Z., Zhang P., Liu W. Anatase TiO<sub>2</sub> nanospindle/activated carbon (AC) composite photocatalysts with enhanced activity in removal of organic contaminant. *International Journal of Photoenergy*. 2012. Vol. 2012. P. 1–7.
90. Preparation of TiO<sub>2</sub>/activated carbon composites for photocatalytic degradation of RhB under UV light irradiation. B. Xing, C. Shi, C. Zhang, G. Yi. *Journal of Nanomaterials*. 2016. Vol. 1. P. 1–10.
91. Kukh A., Ivanenko I., Asterlin I. Composite titanium dioxide photocatalytically active materials: review. *Nanooptics and Photonics, Nanochemistry and Nanobiotechnology, and Their Applications* / Ed. O. Fesenko, L. Yatsenko. Cham, Switzerland: Springer proceedings in physics, 2020. Vol. 247. 624 p. P. 1-11.
92. Composite polymer nanofibers with carbon nanotubes and titanium dioxide particles / S. Kedem, J. Schmidt, Y. Paz, Y. Cohen. *Langmuir*. 2005. Vol. 21(12). P. 5600–5604.
93. Influence of activated carbon upon titania on aqueous photocatalytic consecutive runs of phenol photodegradation / J. Matos, J. Laine, J.-M. Herrmann, D. Uzcategui, J.L. Brito. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2007. Vol. 70(1). P. 461–469.
94. Titania-Silica composites: a review on the photocatalytic activity and synthesis methods / Y. Hendrix, A. Lazaro Garcia, Q. Yu, H. J. H. Brouwers. *World Journal of Nano Science and Engineering*. 2015. Vol. 5(4). P. 161–177.
95. Yan Y., Parr J. Preparation and properties of TiO<sub>2</sub>/fumed silica composite photocatalytic materials. *Procedia Engineering*. 2012. Vol. 27. P. 448-456.
96. Miyake M., Takahashi A., Hirato T. Electrodeposition and anodization of Al-TiO<sub>2</sub> composite coatings for enhanced photocatalytic activity. *International Journal of electrochemical science*. 2017. Vol.12. P. 2344–2352.
97. Chaudhari S.B, Shaikh T.N., Pandey P.A. Review on polymer TiO<sub>2</sub> nanocomposites. *International Journal of Engineering Research and Applications*. 2013. Vol. 3(5). P. 1386–1391.
98. Preparation and characterization of polymer composite materials based on PLA/TiO<sub>2</sub> for antibacterial packaging / E. Segura Gonzalez, D. Olmos, M.A. Lorente, I. Velaz, J. Gonzalez-Benito *Polymers*. 2018. Vol. 10(12). P. 1365-1381.



99. The synthesis of nanosized  $\text{TiO}_2$  powder using a sol-gel method with  $\text{TiCl}_4$  as a precursor / Y. Zhu, L. Zhang, C. Gao, L. Cao. *Journal of Materials Science*. 2000. Vol.35. P. 4049–4054.
100. Hafizah N., Sopyan I. Nanosized  $\text{TiO}_2$  photocatalyst powder via sol-gel method: effect of hydrolysis degree on powder properties. *International Journal of Photoenergy*. 2009. Vol.78. P. 40–48.
101. Ding X.-Z., Qi Z.-Z., He Y.-Z. Effect of hydrolysis water on the preparation on nano-crystalline titania powder via a sol-gel process. *Journal of Materials Science Letters*. 1995. Vol.14. P. 21–22.
102. Pookmanee P., Phanichphant S. Titanium dioxide powder prepared by a sol-gel method. *Journal of Ceramic Processing Research*. 2009. Vol.2. P. 167–170.
103. Robert D., Weber J.V. Titanium dioxide synthesis by sol gel methods and evaluation of their photocatalytic activity. *Journal of Materials Science Letters*. 1999. Vol.18. P. 97–98.
104. Farias R.F. A new experimental procedute to obtain titania powders as anatase phase by a sol-gel process. *Quimica Nova*. 2002. Vol.25. P. 1027–1028.
105. Миронюк І.Ф., Челядин В.Л. Методи одержання діоксиду титану. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2010. № 4. С. 815–831.
106. Campbell L.K., Na B.K., Ko E.I. Synthesis and characterization of titania xerogels. *Chemistry of Materials*. 1992. Vol.4. P. 1329–1333.
107. Ayers M.R., Hunt A.J. Titanium oxide aerogels prepared from titanium metal and hydrogen peroxide. *Materials Letters*. 1998. Vol.34. P. 290–293.
108. Dagan G., Tomkiewicz M. Preparation and characterization of  $\text{TiO}_2$  aerogels for use as photocatalysts. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1994. Vol.175. P. 294–302.
109. Молодечкина Т.В., Глыбин В.П. Исследование процесса термолиза пленкообразующих дихлорэтилата и дихлорбутилата  $\text{Ti(IV)}$ . *Доклады БГУИР*. 2003. №2. С. 8–88.
110. Recent characterisation of sol-gel synthesised  $\text{TiO}_2$  nanoparticles / M. Zamri Yahaya, M. Asyadi Azam, M. A. M. Teridi, P. Kumar Singh, A. Azmin Mohamad. *Recent Applications in Sol-Gel Synthesis* / ed. U. Chandra. In-tech. 2017. №1. P.109-129.

111. Гидролиз сульфата титана (III)  $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$  [Электронный ресурс]: справочник. Режим доступа: [https://gomolog.ru/baza-znani/gidroliz-solei/sulfata-titana-\(III\).html](https://gomolog.ru/baza-znani/gidroliz-solei/sulfata-titana-(III).html) (дата обращения: 23.02.2017). Название с экрана.
112. Лидин Р.А. Химические свойства неорганических веществ: Учеб. пособие для вузов. 3-е изд., испр. Москва: Химия, 2000. 480 с.
113. Naghibi S, Sani M.A.F., Hosseini H.R.M. Application of the statistical Taguchi method to optimize  $\text{TiO}_2$  nanoparticles synthesis by the hydrothermal assisted sol–gel technique. *Ceramics International*. 2014. Vol. 40. P. 4193-4201.
114. Yahaya M.Z., Abdullah M.Z., Mohamad A.A. Centrifuge and storage precipitation of  $\text{TiO}_2$  nanoparticles by the sol–gel method. *Journal of Alloys and Compounds*. 2015. Vol. 651. P. 557-564.
115. Synthesis of nanocrystalline  $\text{TiO}_2$  powders from aqueous  $\text{TiOSO}_4$  solutions under hydrothermal conditions / Y.V. Kolen'ko, A.A. Burukhin, B.R. Churagulov, N.N. Oleynikov. *Materials Letters*. 2003. Vol. 57. P. 1124–1129.
116. Preparation of stable anatase-type  $\text{TiO}_2$  and its photocatalytic performance / M. Inagaki, Y. Nakazawa, M. Hirano, Y. Kobayashi, M. Toyoda. *International Journal of Inorganic Materials*. 2001. Vol. 3(7). P. 809–811.
117. Bokhimi X., Pedraza F. Characterization of brookite and a new corundum-like titania phase synthesized under hydrothermal conditions. *Journal of Solid State Chemistry*. 2004. Vol. 177(7). P. 2456–2463.
118. Photocatalytic properties of titania powders prepared by hydrothermal method / Y.V. Kolen'ko, B.R. Churagulov, M. Kunst, L. Mazerolles, C. Colbeau-Justin. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2004. Vol. 54. P. 51–58.
119. Kuo D.-H., Shueh C.-N. Growth and Properties of  $\text{TiCl}_4$ -Derived CVD Titanium Oxide Films at Different  $\text{CO}_2/\text{H}_2$  Inputs. *Chemical Vapor Deposition*. 2003. Vol.9(5). P. 265–271.
120. The effect of calcination temperature on the structure and activity of  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  composite catalysts derived from titanium sulfate and fly ash acid sludge / Y. Cheng, F. Luo, Y. Jiang, F. Li, C. Wei. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2018. Vol. 554. P. 81-85.

121. Liu S.X., Chen X.Y., Chen X. A TiO<sub>2</sub>/AC composite photocatalyst with high activity and easy separation prepared by a hydrothermal method. *Journal of Hazardous Materials*. 2007. Vol. 143 (1–2). P. 257–263.
122. Carbon Coating of Anatase-Type TiO<sub>2</sub> and Photoactivity / T. Tsumura, N. Kojitani, I. Izumi, N. Iwashita, M. Toyoda, M. Inagaki. *Journal of Materials Chemistry*. 2002. Vol. 12(5). P. 1391–1396.
123. Preparation of efficient titanium oxide photocatalysts by an ionized cluster beam (ICB) method and their photocatalytic reactivities for the purification of water / H. Yamashita, M. Harada, A. Tani, M. Honda, M. Takeuchi, Y. Ichihashi, M. Anpo, N. Iwamoto, N. Itoh, T. Hirao. *Catalysis Today*. 2000. Vol. 63. P. 63–69.
124. Matos J., Laine J., Herrmann J.-M. Association of activated carbons of different origins with titania in the photocatalytic purification of water. *Carbon*. 1999. Vol. 37(11). P. 1870–1872.
125. Kukh A.A., Ivanenko I.M., Astrelina I.M. TiO<sub>2</sub> and its composites as effective photocatalyst for glucose degradation processes. *Applied Nanoscience*. 2016. Vol. 9. P. 677–682.
126. Уголь марки NORIT SAE SUPER [Электронный ресурс] / [https://www.irimex.ru/files/catrubs/files/887/norit\\_sae\\_super.pdf](https://www.irimex.ru/files/catrubs/files/887/norit_sae_super.pdf) (дата звернения 15.09.2020). Назва з екрану.
127. Khan M. N., Sarwar A. Determination of point zero charge of natural and treated adsorbents. *Surface Review and Letters*. 2007. № 14. P. 461–469.
128. Product information AEROXIDE® TiO<sub>2</sub> P25 [Электронный ресурс] / [https://products-re.evonik.com/www2/uploads/productfinder/AEROXIDE-TiO<sub>2</sub>-P-25-EN.pdf](https://products-re.evonik.com/www2/uploads/productfinder/AEROXIDE-TiO2-P-25-EN.pdf) (дата звернения 15.09.2020). Назва з екрану.
129. Characterization of nitrogen and fluorine co-doped titania photocatalyst: Effect of temperature on microstructure and surface activity properties / V. Balek, D. Li, J. Subrt, E. Vecernikova, S. Hishita, T. Mitsuhashi, H. Haneda. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2007. Vol. 68. P. 770–774.

130. Кузьмичёва Г.М. Наноразмерные системы с оксидами титана (IV). Получение. Характеризация. Свойства. *Fine Chemical Technologies*. 2015. Vol. 10(6). P. 5-36.
131. Amorphous  $\text{TiO}_2$  nanostructures: synthesis, fundamental properties and photocatalytic applications / S. Shaodong, S. Peng, J. Cui, S. Liang. *Catalysis Science & Technology*. 2019. Vol. 9. P. 4198-4215.
132. Сорочкина Е.А., Смотраев Р.В. Исследование электроповерхностных свойств сорбентов на основе гидратированных оксидов циркония и алюминия. *Вестник БГУ. Серия 2, Химия. Биология. География*. 2014. № 2. - С.20-25.
133. Ho Y.S., Ng J.C.Y., McKay G. Kinetics of pollutant sorption by biosorbents: review. *Separation and Purification Methods*. 2000. Vol.29(2). P. 189–232.
134. Кух А.А., Іваненко І.М., Биць О.В. Исследование кинетики адсорбции красителей катионного и анионного типа на композитах «активированный уголь –  $\text{TiO}_2$ ». *Комп'ютерне моделювання в хімії та технологіях і системах сталого розвитку – КМХТ-2019: Збірник наукових статей Сьомої міжнар. наук.-практ. конф.* – Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2019 – 430 с. 2019. С. 247-253.
135. Кух А.А., Іваненко І.М., Астрелін І.М. Застосування кінетичних моделей до опису процесів рідиннофазної адсорбції барвників зразками композитів «активоване вугілля –  $\text{TiO}_2$ ». *Комп'ютерне моделювання в хімії та технологіях і системах сталого розвитку – КМХТ-2020: Збірник наукових статей Восьмої міжнар. наук.-практ. конф.* – Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2020 – 462 с. С. 260-266.
136. Композитний адсорбент-фотокаталізатор на основі активованого вугілля і титану (IV) оксиду / І. М.Іваненко, Ю. Є. Кезікова., А. А. Кух, С. Д. Нагаєвська. *Екологічні науки*. 2019. №3(26). С. 138-142.
137. Synthesis and adsorption activity of  $\text{TiO}_2$ /activated carbon composites / I.Ivanenko, A.Kukh, O. Byts, I. Astrlelin. *AIP Conference Proceedings*. 2020. Vol. 2269. P.1-7.

## Додаток А

### Дослідження структурно-адсорбційних характеристик чистого $\text{TiO}_2$

Quantachrome NovaWin - Data Acquisition and Reduction  
for NOVA instruments  
©1994-2016, Quantachrome Instruments  
version 11.04



<b>Analysis</b>		<b>Report</b>	
Operator:	quantachrome	Date:	2020/09/25
Sample ID:	N1_TiO2_H2	Filename:	N1_TiO2_H2.qps
Sample Desc:	Approximately Test	Comment:	
Sample weight:	0.0112 g	Sample Volume:	0.00287 cc
Outgas Time:	0.0 hrs	OutgasTemp:	170.0 C
Analysis gas:	Nitrogen	Bath Temp:	273.0 K
Press. Tolerance:	1.000/1.000 (ads/des)	Equil time:	60/60 sec (ads/des)
Analysis Time:	111.3 min	End of run:	2020/09/25 12:46:47
Cell ID:	1	Equil timeout:	240/240 sec (ads/des)
		Instrument:	Nova Station A

#### Area-Volume Summary

#### Data Reduction Parameters Data

<u>t-Method</u>	Thermal Transpiration: on	Eff. mol. diameter (D): 3.54 E	Eff. cell stem diam. (d): 4.0000 mm
<u>BJH/DH method</u>	Calc. method: de Boer		
<u>DR method</u>	Moving pt. avg.: off	Ignoring P-tags below 0.35 P/Po	
<u>HK method</u>	Affinity coefficient (A): 0.3300		
<u>SF method</u>	Tabulated data interval: 1		
<u>DFT method</u>	Tabulated data interval: 1		
	Calc. Model: N2 at 77 K on carbon (slit pore, NLDFT equilibrium model)		
	Rel. press. range: 0.0000 - 1.0000		Moving pt. avg: off
<u>Adsorbate model</u>	Nitrogen	Temperature	77.350K
	Molec. Wt.: 28.013	Cross Section:	16.200 EI
<u>Adsorbent model</u>	Critical Temp.: 126.200 K	Critical Press.:	33.500 atm
	Oxygen/Zelite		Liquid Density: 0.808 g/cc
	DR. Exp (n): 2.000		SuperCrit. K.: 1.000

#### Surface Area Data

SinglePoint BET.....	2.294e+02 ml/g
MultiPoint BET.....	6.672e+01 ml/g
Langmuir surface area.....	1.644e+03 ml/g
BJH method cumulative adsorption surface area.....	1.818e+02 ml/g
BJH method cumulative desorption surface area.....	2.219e+02 ml/g
DH method cumulative adsorption surface area.....	1.854e+02 ml/g
DH method cumulative desorption surface area.....	2.261e+02 ml/g
t-method external surface area.....	6.672e+01 ml/g
DR method micropore area.....	7.427e+02 ml/g
DFT cumulative surface area.....	1.913e+02 ml/g

#### Pore Volume Data

BJH method cumulative adsorption pore volume.....	2.739e-01 cc/g
BJH method cumulative desorption pore volume.....	3.049e-01 cc/g
DH method cumulative adsorption pore volume.....	2.685e-01 cc/g
DH method cumulative desorption pore volume.....	2.987e-01 cc/g
DR method micropore volume.....	2.640e-01 cc/g
HK method micropore volume.....	2.243e-01 cc/g
SF method micropore volume.....	1.349e-01 cc/g
DFT method cumulative pore volume.....	3.445e-01 cc/g

#### Pore Size Data

BJH method adsorption pore Radius (Mode Dv(r)).....	1.630e+00 nm
BJH method desorption pore Radius (Mode Dv(r)).....	1.668e+00 nm
DH method adsorption pore Radius (Mode Dv(r)).....	1.630e+00 nm
DH method desorption pore Radius (Mode Dv(r)).....	1.668e+00 nm
DR method micropore Half pore width.....	2.599e+00 nm
DA method pore Radius (Mode).....	1.220e+00 nm
HK method pore Radius (Mode).....	2.158e-01 nm
SF method pore Radius (Mode).....	2.261e-01 nm
DFT pore Radius (Mode).....	1.324e+00 nm

Рис. А.1 Дослідження структурно-адсорбційних характеристик чистого  $\text{TiO}_2(\text{нг})$

**Quantachrome NovaWin - Data Acquisition and Reduction  
for NOVA instruments  
©1994-2016, Quantachrome Instruments  
version 11.04**



<u>Analysis</u>		<u>Report</u>	
Operator:	quantachrome	Operator:	quantachrome
Sample ID:	N2_TiO2_2F_	Filename:	N2_TiO2_2F_qps
Sample Desc:	Approximately Test	Comment:	
Sample weight:	0.0083 g	Sample Volume:	0.00213 cc
Outgas Time:	0.0 hrs	Outgas Temp:	170.0 C
Analysis gas:	Nitrogen	Bath Temp:	273.0 K
Press. Tolerance:	1.000/1.000 (ads/des)	Equil time:	60/60 sec (ads/des)
Analysis Time:	110.8 min	End of run:	2020/09/29 12:54:12
Cell ID:	1	Equil timeout:	240/240 sec (ads/des)
		Instrument:	Nova Station A

### Area-Volume Summary

#### Data Reduction Parameters Data

<u>t-Method</u>	Thermal Transpiration: on	Eff. mol. diameter (D): 3.54 E	Eff. cell stem diam. (d): 4.0000 mm
<u>BJH/DH method</u>	Calc. method: de Boer		
<u>DR method</u>	Moving pt. avg.: off	Ignoring P-tags below 0.35 P/Po	
<u>HK method</u>	Affinity coefficient (A): 0.3300		
<u>SF method</u>	Tabulated data interval: 1		
<u>DFT method</u>	Tabulated data interval: 1		
	Calc. Model: N2 at 77 K on carbon (slit pore, NLDFT equilibrium model)		
	Rel. press. range: 0.0000 - 1.0000		
<u>Adsorbate model</u>	Nitrogen	Temperature	77.350K
	Molec. Wt.: 28.013	Cross Section:	16.200 E
	Critical Temp.: 126.200 K	Critical Press.:	33.500 atm
<u>Adsorbent model</u>	Oxygen/Zeolite		
	DR. Exp (n): 2.000		
		Moving pt. avg: off	
		Liquid Density:	0.808 g/cc
		SuperCrit. K.:	1.000

#### Surface Area Data

SinglePoint BET.....	4.483e+01 ml/g
MultiPoint BET.....	5.291e+01 ml/g
BJH method cumulative adsorption surface area.....	1.969e+02 ml/g
BJH method cumulative desorption surface area.....	2.301e+02 ml/g
DH method cumulative adsorption surface area.....	2.007e+02 ml/g
DH method cumulative desorption surface area.....	2.343e+02 ml/g
t-method external surface area.....	5.291e+01 ml/g
DR method micropore area.....	5.785e+02 ml/g
DFT cumulative surface area.....	1.192e+02 ml/g

#### Pore Volume Data

BJH method cumulative adsorption pore volume.....	3.027e-01 cc/g
BJH method cumulative desorption pore volume.....	3.407e-01 cc/g
DH method cumulative adsorption pore volume.....	2.968e-01 cc/g
DH method cumulative desorption pore volume.....	3.336e-01 cc/g
DR method micropore volume.....	2.056e-01 cc/g
HK method micropore volume.....	1.586e-01 cc/g
SF method micropore volume.....	6.748e-02 cc/g
DFT method cumulative pore volume.....	3.021e-01 cc/g

#### Pore Size Data

BJH method adsorption pore Radius (Mode Dv(r)).....	1.640e+00 nm
BJH method desorption pore Radius (Mode Dv(r)).....	1.536e+00 nm
DH method adsorption pore Radius (Mode Dv(r)).....	1.640e+00 nm
DH method desorption pore Radius (Mode Dv(r)).....	1.536e+00 nm
DR method micropore Half pore width.....	3.848e+00 nm
DA method pore Radius (Mode).....	1.530e+00 nm
HK method pore Radius (Mode).....	4.882e-01 nm
SF method pore Radius (Mode).....	8.812e-01 nm
DFT pore Radius (Mode).....	1.585e+00 nm

Рис. А.2 Дослідження структурно-адсорбційних характеристик чистого TiO<sub>2</sub>(2F)

**Quantachrome NovaWin - Data Acquisition and Reduction  
for NOVA instruments  
©1994-2016, Quantachrome Instruments  
version 11.04**



<u>Analysis</u>			<u>Report</u>		
Operator:	quantachrome	Date:2020/09/28	Operator:	quantachrome	Date:2020/10/25
Sample ID:	N3_TiO2_7F_	Filename:	N3_TiO2_7F_qps		
Sample Desc:	Approximately Test	Comment:			
Sample weight:	0.0102 g	Sample Volume:	0.00262 cc		
Outgas Time:	0.0 hrs	Outgas Temp:	170.0 C		
Analysis gas:	Nitrogen	Bath Temp:	273.0 K		
Press. Tolerance:	1.000/1.000 (ads/des)	Equil time:	60/60 sec (ads/des)	Equil timeout:	240/240 sec (ads/des)
Analysis Time:	122.3 min	End of run:	2020/09/28 12:40:10	Instrument:	Nova Station A
Cell ID:	3				

### Area-Volume Summary

#### Data Reduction Parameters Data

<u>t-Method</u>	Thermal Transpiration: on	Eff. mol. diameter (D): 3.54 E	Eff. cell stem diam. (d): 4.0000 mm
<u>BJH/DH method</u>	Calc. method: de Boer		
<u>DR method</u>	Moving pt. avg.: off	Ignoring P-tags below 0.35 P/Po	
<u>HK method</u>	Affinity coefficient (A): 0.3300		
<u>SF method</u>	Tabulated data interval: 1		
<u>DFT method</u>	Tabulated data interval: 1		
	Calc. Model: N2 at 77 K on carbon (slit pore, NLDFT equilibrium model)		
	Rel. press. range: 0.0000 - 1.0000		
<u>Adsorbate model</u>	Nitrogen	Temperature	77.350K
	Molec. Wt.: 28.013	Cross Section:	16.200 E1
	Critical Temp.: 126.200 K	Critical Press.:	33.500 atm
<u>Adsorbent model</u>	Oxygen/Zeolite		
	DR. Exp (n): 2.000		
		Moving pt. avg: off	
		Liquid Density:	0.808 g/cc
		SuperCrit. K.:	1.000

#### Surface Area Data

SinglePoint BET.....	1.150e+02 ml/g
MultiPoint BET.....	5.535e+01 ml/g
Langmuir surface area.....	5.157e+03 ml/g
BJH method cumulative adsorption surface area.....	2.018e+02 ml/g
BJH method cumulative desorption surface area.....	2.246e+02 ml/g
DH method cumulative adsorption surface area.....	2.057e+02 ml/g
DH method cumulative desorption surface area.....	2.286e+02 ml/g
t-method external surface area.....	5.535e+01 ml/g
DR method micropore area.....	6.444e+02 ml/g
DFT cumulative surface area.....	1.386e+02 ml/g

#### Pore Volume Data

BJH method cumulative adsorption pore volume.....	3.142e-01 cc/g
BJH method cumulative desorption pore volume.....	3.364e-01 cc/g
DH method cumulative adsorption pore volume.....	3.078e-01 cc/g
DH method cumulative desorption pore volume.....	3.291e-01 cc/g
DR method micropore volume.....	2.290e-01 cc/g
HK method micropore volume.....	1.772e-01 cc/g
SF method micropore volume.....	8.260e-02 cc/g
DFT method cumulative pore volume.....	3.252e-01 cc/g

#### Pore Size Data

BJH method adsorption pore Radius (Mode Dv(r)).....	1.641e+00 nm
BJH method desorption pore Radius (Mode Dv(r)).....	1.533e+00 nm
DH method adsorption pore Radius (Mode Dv(r)).....	1.641e+00 nm
DH method desorption pore Radius (Mode Dv(r)).....	1.533e+00 nm
DR method micropore Half pore width.....	3.454e+00 nm
DA method pore Radius (Mode).....	1.450e+00 nm
HK method pore Radius (Mode).....	4.657e-01 nm
SF method pore Radius (Mode).....	6.183e-01 nm
DFT pore Radius (Mode).....	1.585e+00 nm

Рис. А.3 Дослідження структурно-адсорбційних характеристик чистого TiO<sub>2</sub>(7F)



**Quantachrome NovaWin - Data Acquisition and Reduction  
for NOVA instruments  
©1994-2016, Quantachrome Instruments  
version 11.04**



<u>Analysis</u>		<u>Report</u>	
Operator:	quantachrome	Operator:	quantachrome
Sample ID:	N4_TiO2_15F__	Filename:	N4_TiO2_15F__qps
Sample Desc:	Approximately Test	Comment:	
Sample weight:	0.0106 g	Sample Volume:	0.00272 cc
Outgas Time:	0.0 hrs	OutgasTemp:	170.0 C
Analysis gas:	Nitrogen	Bath Temp:	273.0 K
Press. Tolerance:	1.000/1.000 (ads/des)	Equil time:	60/60 sec (ads/des)
Analysis Time:	122.5 min	End of run:	2020/09/30 12:51:52
Cell ID:	3	Equil timeout:	240/240 sec (ads/des)
		Instrument:	Nova Station A

### Area-Volume Summary

#### Data Reduction Parameters Data

<u>t-Method</u>	Thermal Transpiration: on	Eff. mol. diameter (D): 3.54 E	Eff. cell stem diam. (d): 4.0000 mm
<u>BJH/DH method</u>	Calc. method: de Boer		
<u>DR method</u>	Moving pt. avg.: off	Ignoring P-tags below 0.35 P/Po	
<u>HK method</u>	Affinity coefficient (A): 0.3300		
<u>SF method</u>	Tabulated data interval: 1		
<u>DFT method</u>	Tabulated data interval: 1		
	Calc. Model: N2 at 77 K on carbon (slit pore, NLDFT equilibrium model)		
	Rel. press. range: 0.0000 - 1.0000		
<u>Adsorbate model</u>	Nitrogen	Temperature	77.350K
	Molec. Wt.: 28.013	Cross Section:	16.200 E1
<u>Adsorbent model</u>	Critical Temp.: 126.200 K	Critical Press.:	33.500 atm
	Oxygen/Zeolite		
	DR. Exp (n): 2.000		
		Moving pt. avg: off	
		Liquid Density:	0.808 g/cc
		SuperCritical. K.:	1.000

#### Surface Area Data

SinglePoint BET.....	8.991e+01 ml/g
MultiPoint BET.....	4.907e+01 ml/g
Langmuir surface area.....	4.381e+04 ml/g
BJH method cumulative adsorption surface area.....	1.843e+02 ml/g
BJH method cumulative desorption surface area.....	2.085e+02 ml/g
DH method cumulative adsorption surface area.....	1.878e+02 ml/g
DH method cumulative desorption surface area.....	2.122e+02 ml/g
t-method external surface area.....	4.907e+01 ml/g
DR method micropore area.....	5.733e+02 ml/g
DFT cumulative surface area.....	1.215e+02 ml/g

#### Pore Volume Data

BJH method cumulative adsorption pore volume.....	2.897e-01 cc/g
BJH method cumulative desorption pore volume.....	3.090e-01 cc/g
DH method cumulative adsorption pore volume.....	2.839e-01 cc/g
DH method cumulative desorption pore volume.....	3.024e-01 cc/g
DR method micropore volume.....	2.038e-01 cc/g
HK method micropore volume.....	1.515e-01 cc/g
SF method micropore volume.....	6.703e-02 cc/g
DFT method cumulative pore volume.....	2.913e-01 cc/g

#### Pore Size Data

BJH method adsorption pore Radius (Mode Dv(r)).....	1.634e+00 nm
BJH method desorption pore Radius (Mode Dv(r)).....	1.531e+00 nm
DH method adsorption pore Radius (Mode Dv(r)).....	1.634e+00 nm
DH method desorption pore Radius (Mode Dv(r)).....	1.531e+00 nm
DR method micropore Half pore width.....	3.680e+00 nm
DA method pore Radius (Mode).....	1.510e+00 nm
HK method pore Radius (Mode).....	5.007e-01 nm
SF method pore Radius (Mode).....	8.766e-01 nm
DFT pore Radius (Mode).....	1.585e+00 nm

Рис. А.4 Дослідження структурно-адсорбційних характеристик чистого TiO<sub>2</sub>(15F)



**Quantachrome NovaWin - Data Acquisition and Reduction  
for NOVA instruments  
©1994-2016, Quantachrome Instruments  
version 11.04**



<b>Analysis</b>		<b>Report</b>	
Operator:	quantachrome	Operator:	quantachrome
Sample ID:	N4_TiO2_15F__	Filename:	N4_TiO2_15F__.qps
Sample Desc:	Approximately Test	Comment:	
Sample weight:	0.0106 g	Sample Volume:	0.00272 cc
Outgas Time:	0.0 hrs	Outgas Temp:	170.0 C
Analysis gas:	Nitrogen	Bath Temp:	273.0 K
Press. Tolerance:	1.000/1.000 (ads/des)	Equil time:	60/60 sec (ads/des)
Analysis Time:	122.5 min	End of run:	2020/09/30 12:51:52
Cell ID:	3	Equil timeout:	240/240 sec (ads/des)
		Instrument:	Nova Station A

### Area-Volume Summary

#### Data Reduction Parameters Data

<b>t-Method</b>	Thermal Transpiration: on	Eff. mol. diameter (D): 3.54 E	Eff. cell stem diam. (d): 4.0000 mm
<b>BJH/DH method</b>	Calc. method: de Boer		
<b>DR method</b>	Moving pt. avg.: off	Ignoring P-tags below 0.35 P/Po	
<b>HK method</b>	Affinity coefficient (A): 0.3300		
<b>SF method</b>	Tabulated data interval: 1		
<b>DFT method</b>	Tabulated data interval: 1		
	Calc. Model: N2 at 77 K on carbon (slit pore, NLDFT equilibrium model)		
	Rel. press. range: 0.0000 - 1.0000		
<b>Adsorbate model</b>	Nitrogen	Temperature	77.350K
	Molec. Wt.: 28.013	Cross Section:	16.200 EI
	Critical Temp.: 126.200 K	Critical Press.:	33.500 atm
<b>Adsorbent model</b>	Oxygen/Zeolite		
	DR. Exp (n): 2.000		
		Moving pt. avg: off	
		Liquid Density:	0.808 g/cc
		SuperCritical. K.:	1.000

#### Surface Area Data

SinglePoint BET.....	8.991e+01 ml/g
MultiPoint BET.....	4.907e+01 ml/g
Langmuir surface area.....	4.381e+04 ml/g
BJH method cumulative adsorption surface area.....	1.843e+02 ml/g
BJH method cumulative desorption surface area.....	2.085e+02 ml/g
DH method cumulative adsorption surface area.....	1.878e+02 ml/g
DH method cumulative desorption surface area.....	2.122e+02 ml/g
t-method external surface area.....	4.907e+01 ml/g
DR method micropore area.....	5.733e+02 ml/g
DFT cumulative surface area.....	1.215e+02 ml/g

#### Pore Volume Data

BJH method cumulative adsorption pore volume.....	2.897e-01 cc/g
BJH method cumulative desorption pore volume.....	3.090e-01 cc/g
DH method cumulative adsorption pore volume.....	2.839e-01 cc/g
DH method cumulative desorption pore volume.....	3.024e-01 cc/g
DR method micropore volume.....	2.038e-01 cc/g
HK method micropore volume.....	1.515e-01 cc/g
SF method micropore volume.....	6.703e-02 cc/g
DFT method cumulative pore volume.....	2.913e-01 cc/g

#### Pore Size Data

BJH method adsorption pore Radius (Mode Dv(r)).....	1.634e+00 nm
BJH method desorption pore Radius (Mode Dv(r)).....	1.531e+00 nm
DH method adsorption pore Radius (Mode Dv(r)).....	1.634e+00 nm
DH method desorption pore Radius (Mode Dv(r)).....	1.531e+00 nm
DR method micropore Half pore width.....	3.680e+00 nm
DA method pore Radius (Mode).....	1.510e+00 nm
HK method pore Radius (Mode).....	5.007e-01 nm
SF method pore Radius (Mode).....	8.766e-01 nm
DFT pore Radius (Mode).....	1.585e+00 nm

Рис. А.5 Дослідження структурно-адсорбційних характеристик чистого TiO<sub>2</sub>(oc)

## Додаток Б

### Визначення точки нульового заряду

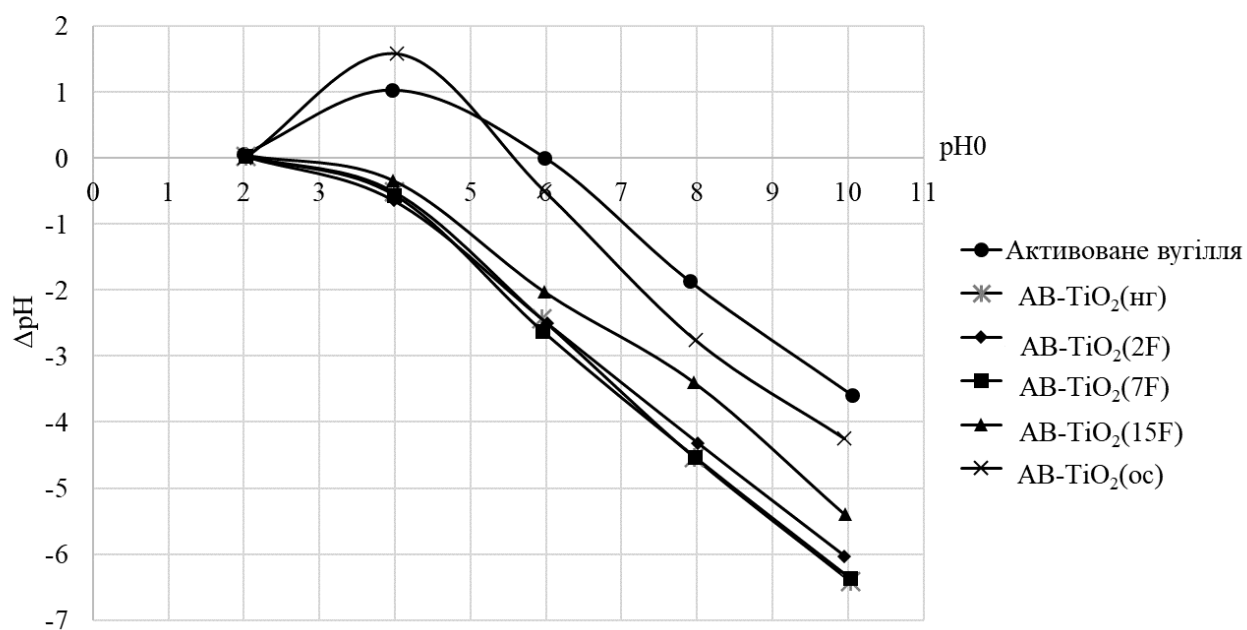


Рис. Б.1 Визначення точки нульового заряду (весь досліджений діапазон рН)

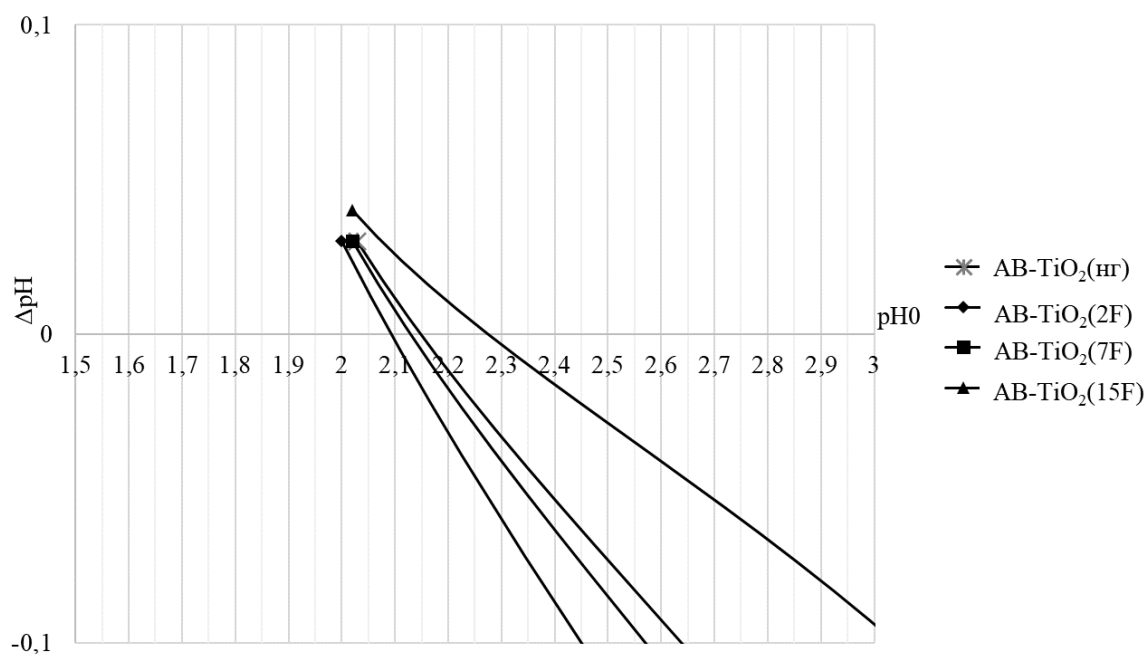


Рис. Б.2 Визначення точки нульового заряду (у збільшеному масштабі для сильнокислотних композитів)

## Додаток В

# Моделі адсорбції для обробки експериментальних даних адсорбції барвників

## Рівняння кінетичних моделей

№	Модель	Інтегральна форма рівняння	Лінеаризована форма рівняння	Графік	Результат
1	Псевдо-першого порядку	$q_t = q_e \cdot (1 - e^{-k_1 \cdot t})$	$\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 \cdot t$	$\ln (q_e - q_t)$ від $t$	Нахил: $-k_1$ . Перетин: $\ln q_e$
2	Псевдо-другого порядку	$q_t = \frac{t}{\frac{1}{k_2 \cdot q_e} + \frac{t}{q_e}}$	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e} + \frac{t}{q_e}$	$\frac{t}{q_e}$ від $t$	Нахил: $\frac{1}{q_e}$ . Перетин: $\frac{1}{k_2 \cdot q_e}$

## Моделі граничної адсорбції

№	Модель	Інтегральна форма рівняння	Лінеаризована форма рівняння	Графік	Результат
1	Фрейндліха	$q_e = K_F \cdot C_e^{\frac{1}{n}}$	$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e$	$\log q_e$ від $\log C_e$	Нахил: $\frac{1}{n}$ . Перетин: $\log K_F$
2	Ленгмюра	$q_e = \frac{q_{\max} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e}$	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L \cdot q_{\max}} + \frac{C_e}{q_{\max}}$	$\frac{C_e}{q_e}$ від $C_e$	Нахил: $\frac{1}{q_{\max}}$ . Перетин: $\frac{1}{K_L \cdot q_{\max}}$
3	Тьомкіна	$q_e = \frac{R \cdot T}{b_t} \cdot \ln (A_T \cdot C_e)$	$q_e = b_t \cdot \ln A_T + b_t \cdot \ln C_e$	$q_e$ від $\ln C_e$	Нахил: $b_t$ . Перетин: $b_t \cdot \ln A_T$
4	Дубініна-Радускевича	$q_e = q_m \exp(-B_D \cdot \varepsilon^2)$	$\ln q_e = \ln q_m - B_D \cdot \varepsilon^2$	$\ln q_e$ від $\left[ \ln \left( 1 + \frac{1}{C_e} \right) \right]$	Нахил: $-B_D (RT)^2$ . Перетин: $\ln q_m$
5	Харкіна-Юра	$q_e = \left( \frac{A_{HJ}}{B_{HJ} - \log \log C_e} \right)$	$\frac{1}{q_e^2} = \frac{B_{HJ}}{A_{HJ}} - \frac{1}{A_{HJ}} \cdot \log C_e$	$\frac{1}{q_e^2}$ від $\log C_e$	Нахил: $\frac{1}{A_{HJ}}$ . Перетин: $\frac{B_{HJ}}{A_{HJ}}$
6	Хелсі	$q_e = \exp \left( \frac{\ln K_H - \ln \ln C_e}{n_H} \right)$	$\ln q_e = \frac{1}{n_H} \ln K_H - \frac{1}{n_H} \ln \ln C_e$	$\ln q_e$ від $\ln C_e$	Нахил: $\frac{1}{n_H}$ . Перетин: $\frac{1}{n_H} \ln K_H$

## Додаток Г

# Ізотерми адсорбції метиленового синього, що одержані математичною обробкою експериментальних ізотерм

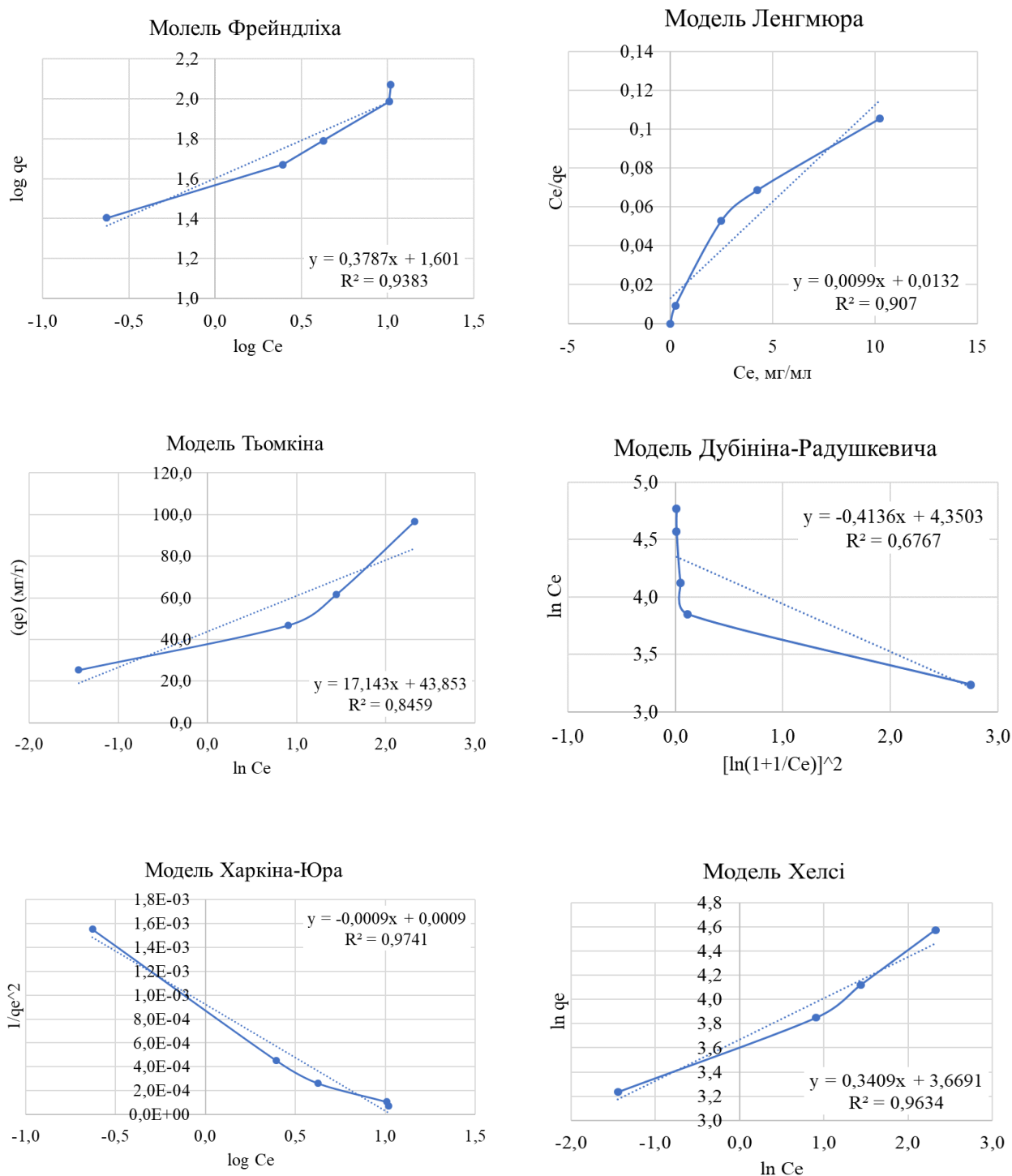


Рис. Г.1 Обробка експериментальних ізотерм адсорбції метиленового синього композитом АВ- $\text{TiO}_2(\text{нг})$  за допомогою моделей рівноважної адсорбції

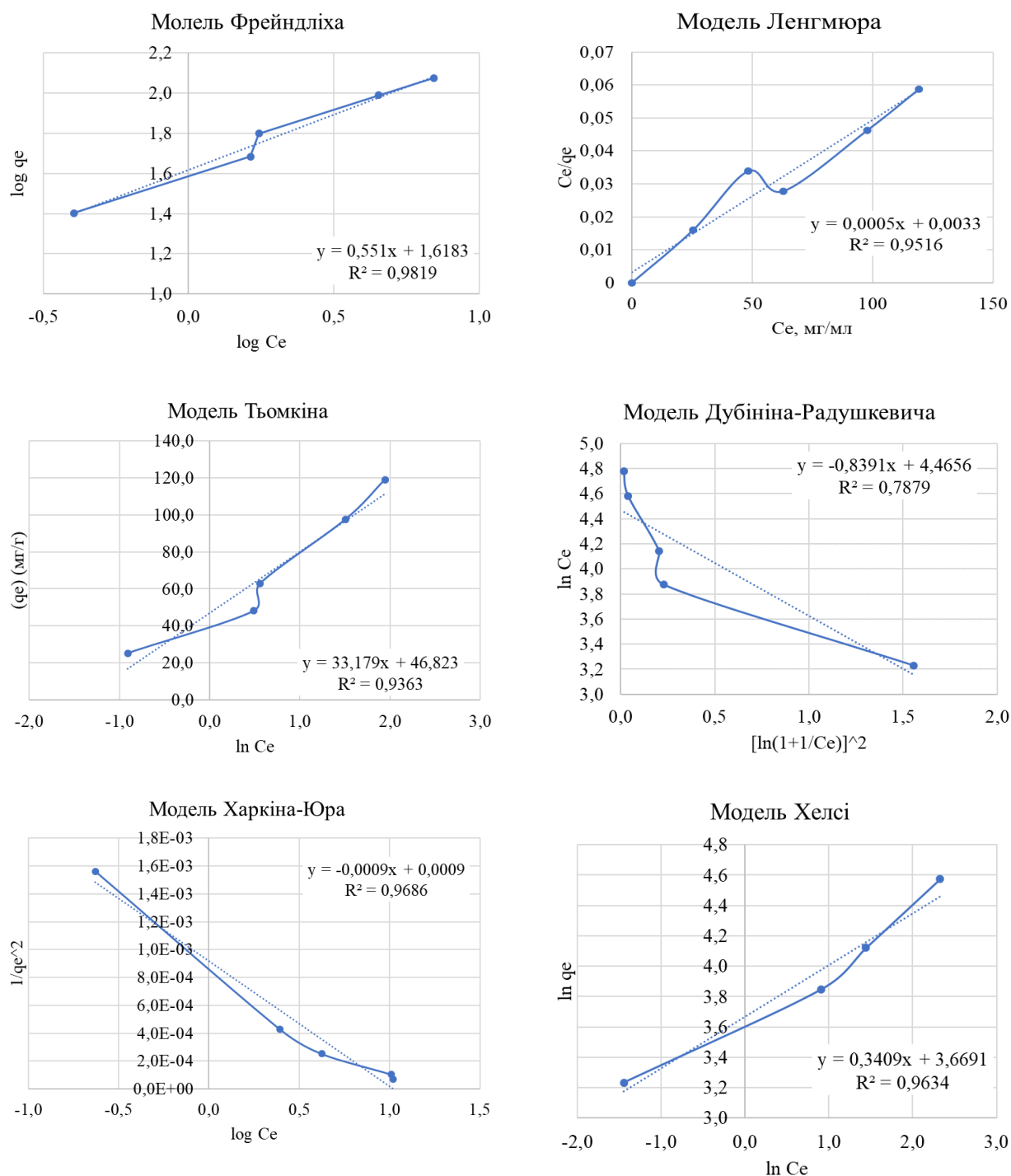


Рис. Г.2 Обробка експериментальних ізотерм адсорбції метиленового синього композитом АВ- $\text{TiO}_2(2\text{F})$  за допомогою моделей рівноважної адсорбції

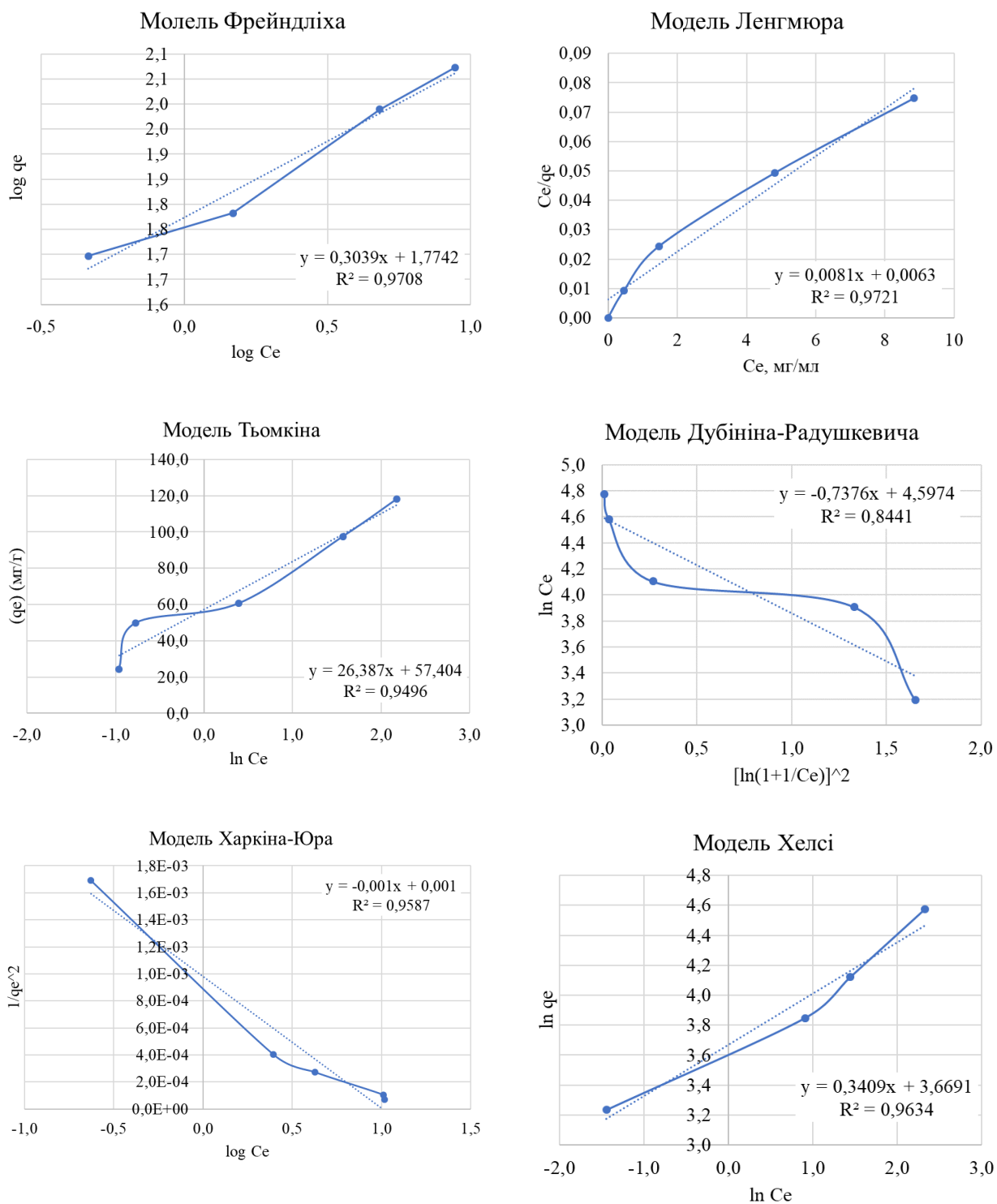


Рис. Г.3 Обробка експериментальних ізотерм адсорбції метиленового синього композитом АВ- $\text{TiO}_2(7\text{F})$  за допомогою моделей рівноважної адсорбції

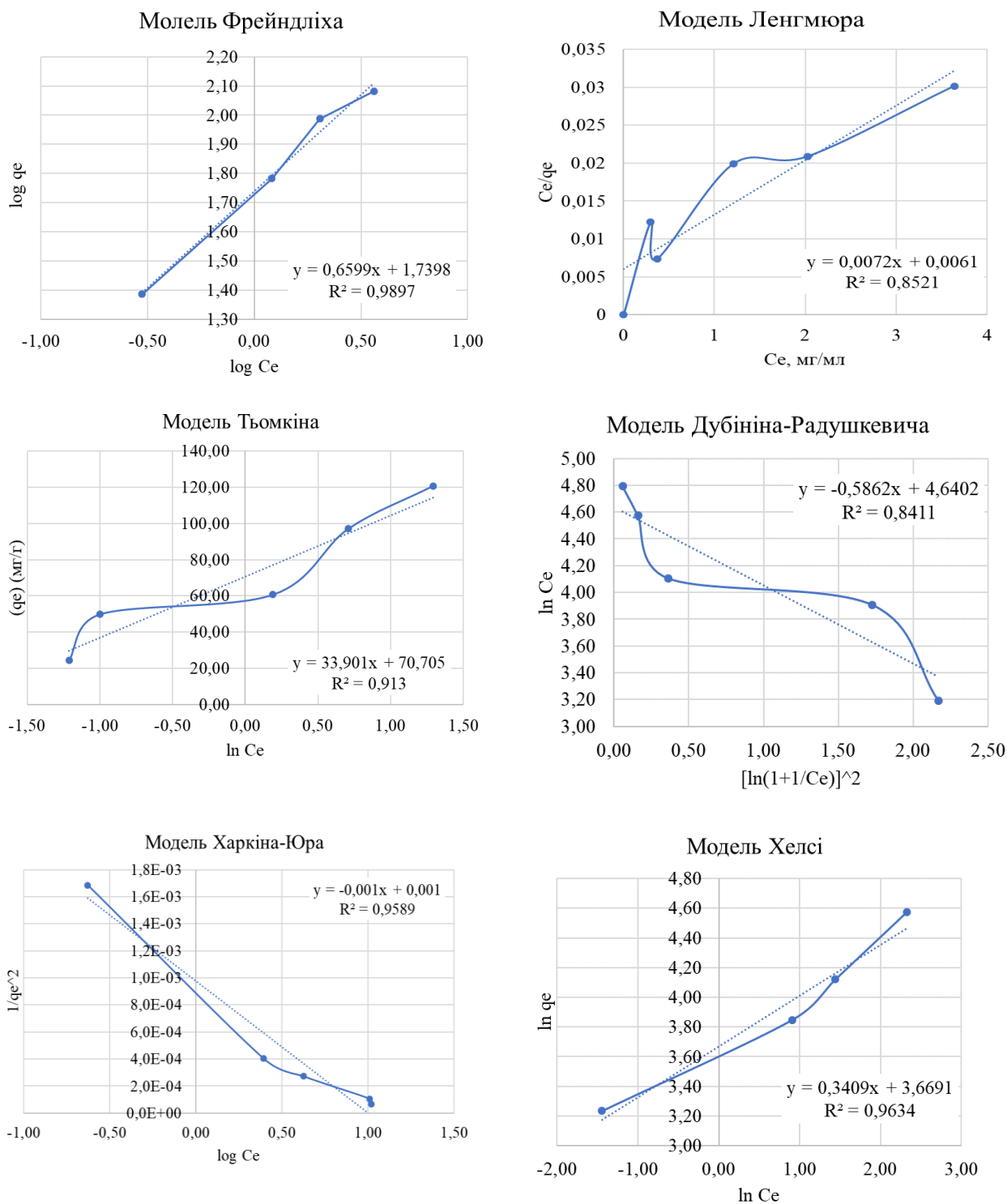


Рис. Г.4 Обробка експериментальних ізотерм адсорбції метиленового синього композитом АВ- $\text{TiO}_2(15\text{F})$  за допомогою моделей рівноважної адсорбції

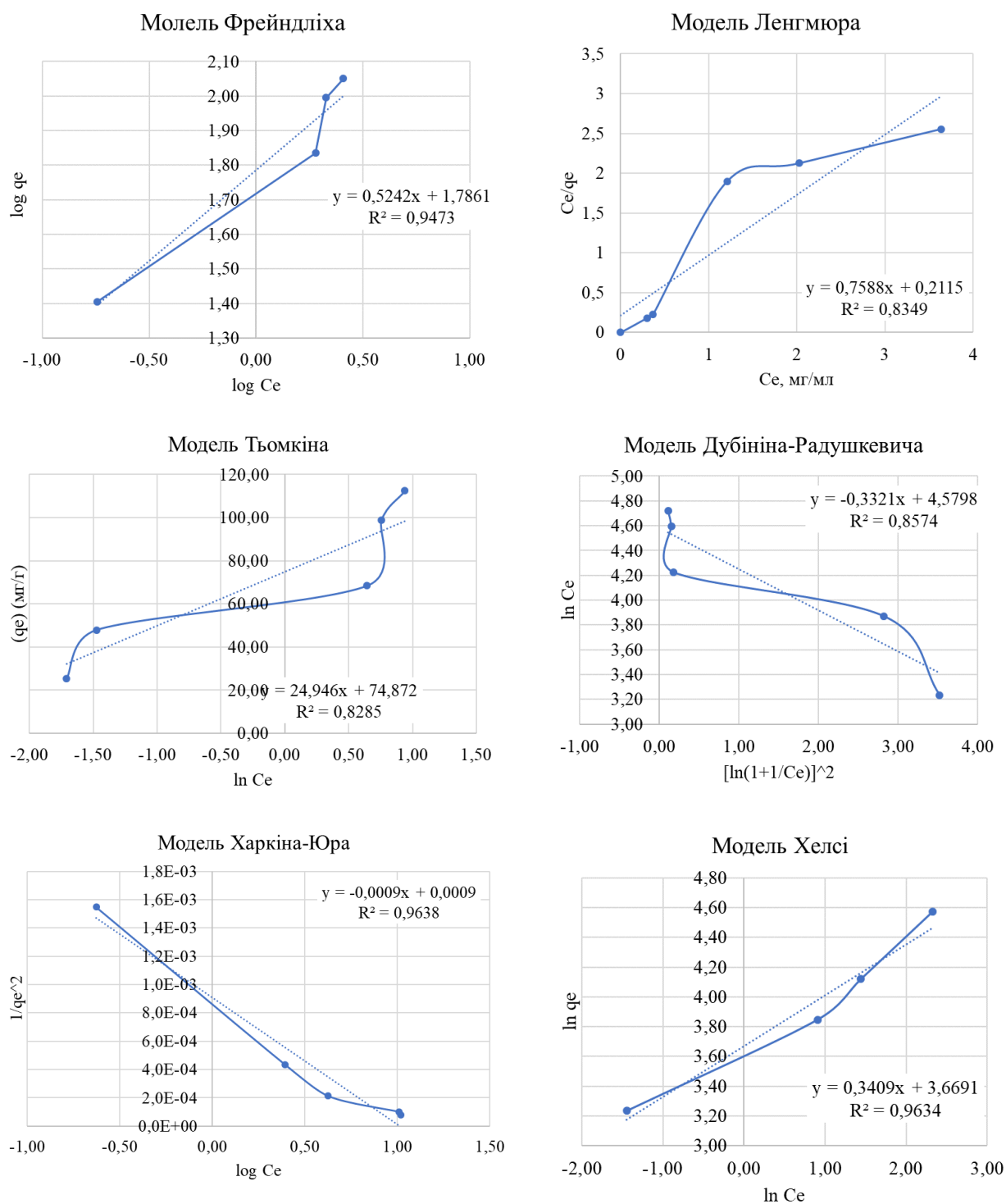
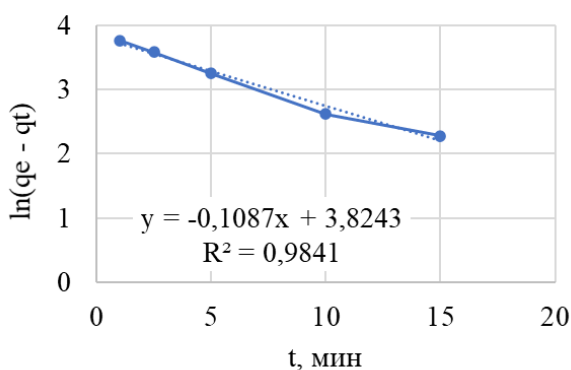


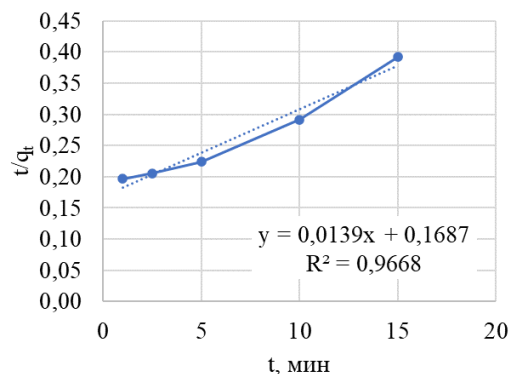
Рис. Г.5 Обробка експериментальних ізотерм адсорбції метиленового синього композитом АВ- $\text{TiO}_2(\text{oc})$  за допомогою моделей рівноважної адсорбції



**Додаток Д**  
**Лінеаризовані криві адсорбції метиленового синього для обробки даних**  
**за моделлю псевдо-першого та псевдо-другого порядку**

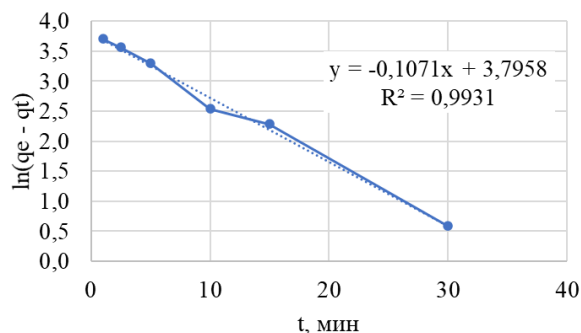


а)

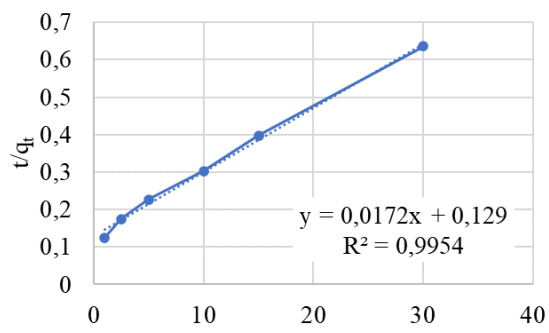


б)

Рис. Д.1 Лінеаризовані криві адсорбції метиленового синього композитом АВ- $\text{TiO}_2(\text{нг})$  за моделлю псевдо-першого (а) та псевдо-другого порядку (б)

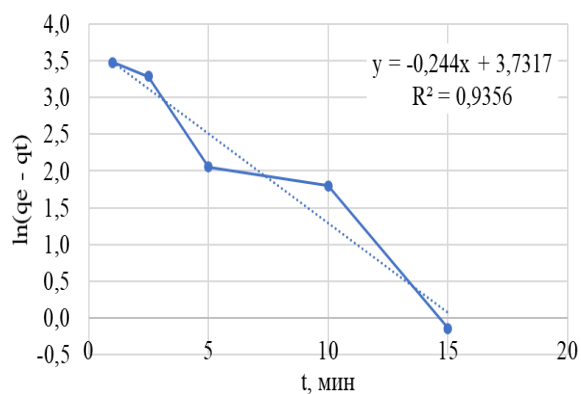


а)

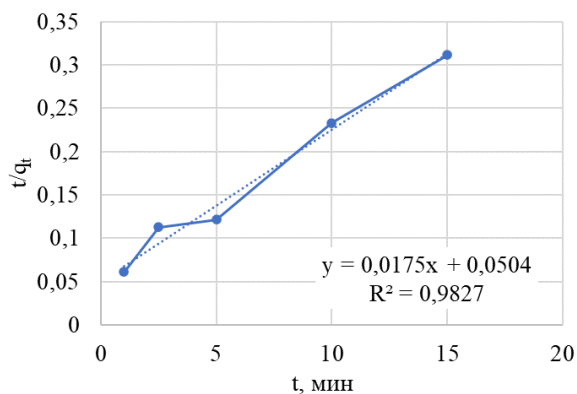


б)

Рис. Д.2 Лінеаризовані криві адсорбції метиленового синього композитом АВ- $\text{TiO}_2(2\text{F})$  за моделлю псевдо-першого (а) та псевдо-другого порядку (б)

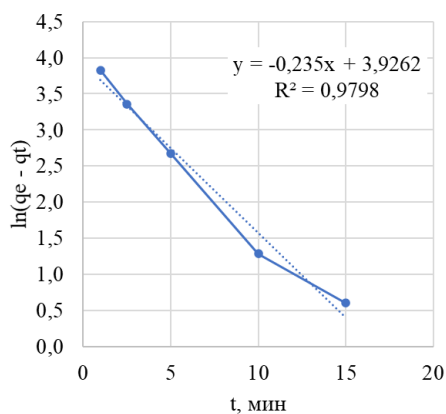


а)

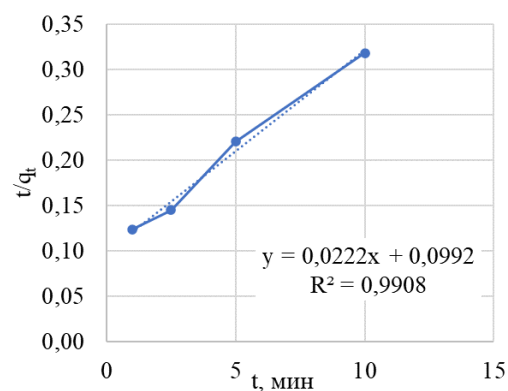


б)

Рис. Д.3 Лінеаризовані криві адсорбції метиленового синього композитом АВ- $\text{TiO}_2(7\text{F})$  за моделлю псевдо-першого (а) та псевдо-другого порядку (б)

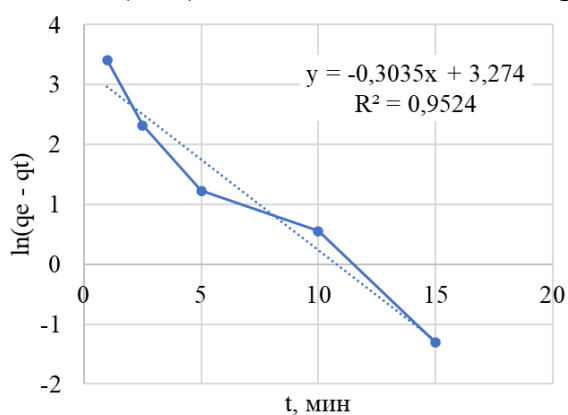


а)

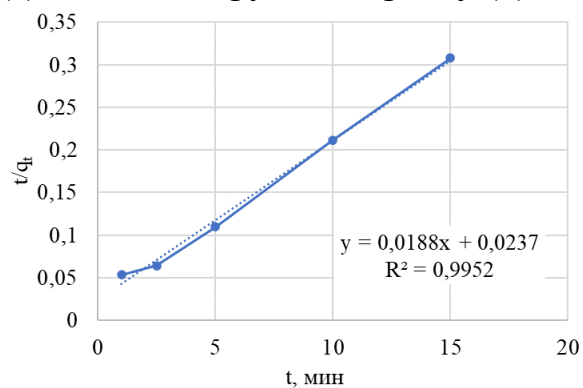


б)

Рис. Д.4 Лінеаризовані криві адсорбції метиленового синього композитом АВ-ТіО₂(15F) за моделлю псевдо-першого (а) та псевдо-другого порядку (б)



а)

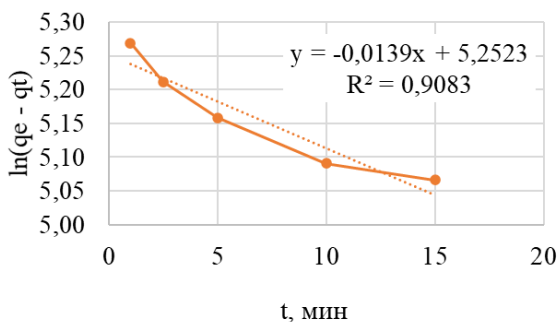


б)

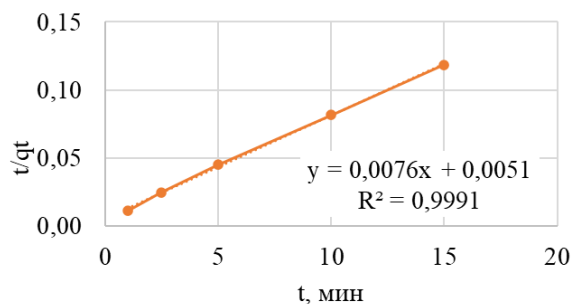
Рис. Д.5 Лінеаризовані криві адсорбції метиленового синього композитом АВ-ТіО₂(ос) за моделлю псевдо-першого (а) та псевдо-другого порядку (б)

## Додаток Е

Лінеаризовані криві адсорбції оранжево-жовтого S для обробки даних за моделлю псевдо-першого та псевдо-другого порядку

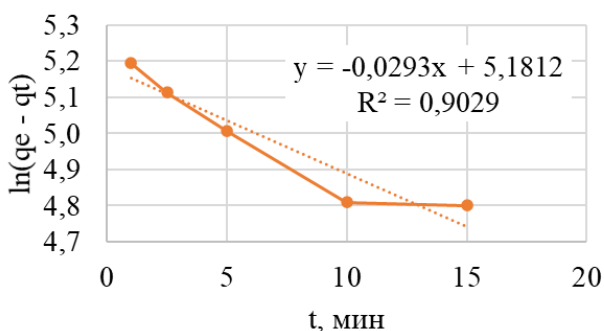


а)

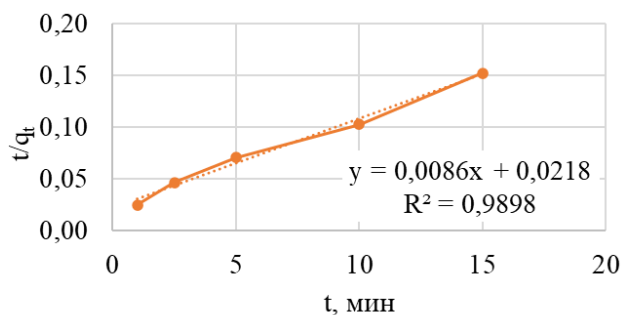


б)

Рис. Е.1 Лінеаризовані криві адсорбції оранжево-жовтого S композитом АВ-ТіО<sub>2</sub>(нГ) за моделлю псевдо-першого (а) та псевдо-другого порядку (б)

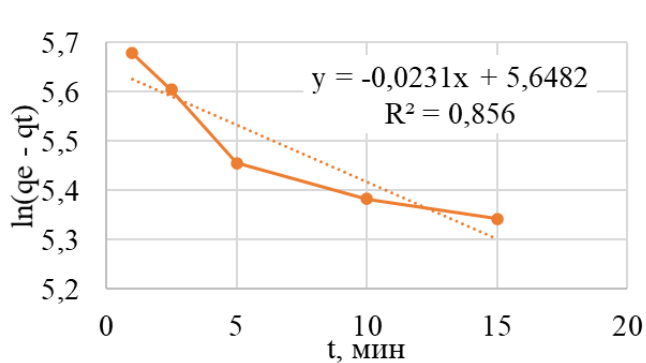


а)

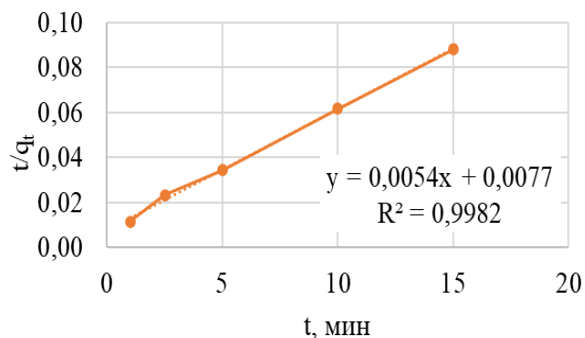


б)

Рис. Е.2 Лінеаризовані криві адсорбції оранжево-жовтого S композитом АВ-ТіО<sub>2</sub>(2F) за моделлю псевдо-першого (а) та псевдо-другого порядку (б)

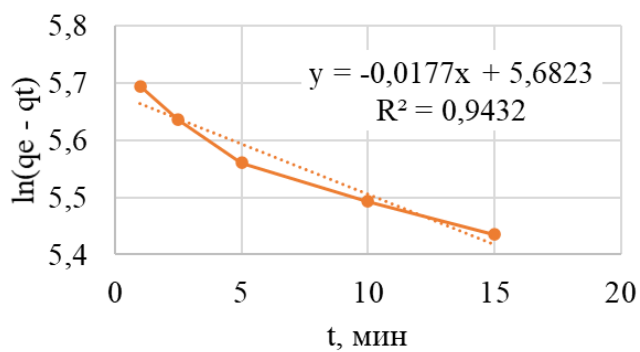


а)

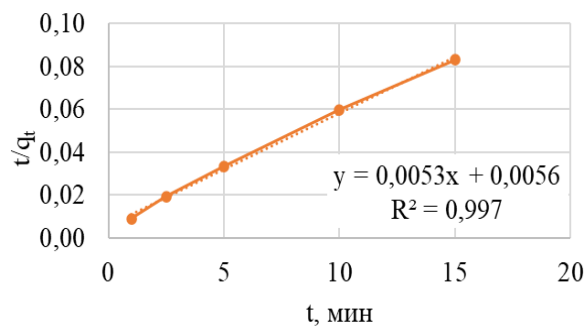


б)

Рис. Е.3 Лінеаризовані криві адсорбції оранжево-жовтого S композитом АВ-ТіО<sub>2</sub>(7F) за моделлю псевдо-першого (а) та псевдо-другого порядку (б)

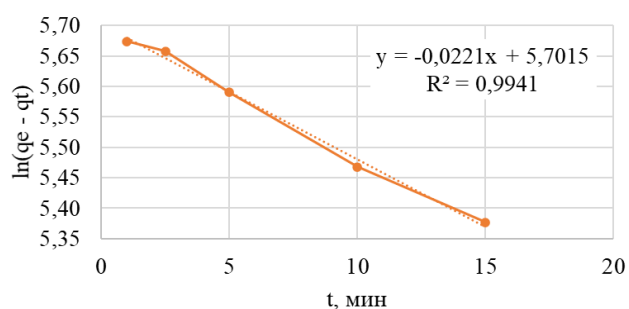


а)

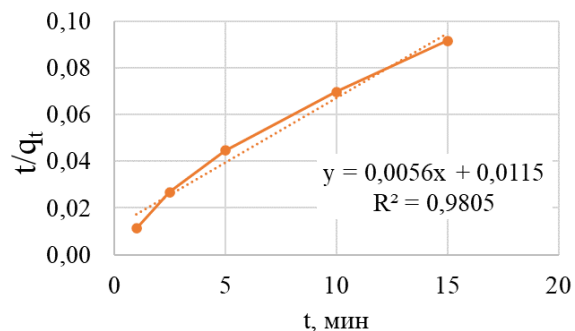


б)

Рис. Е.4 Лінеаризовані криві адсорбції оранжево-жовтого S композитом АВ- $\text{TiO}_2(15\text{F})$  за моделлю псевдо-першого (а) та псевдо-другого порядку (б)



а)

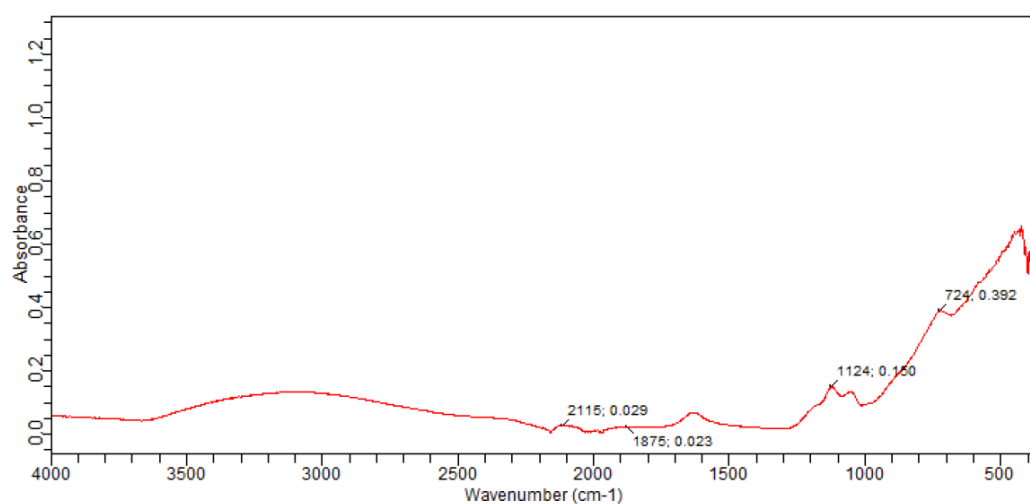


б)

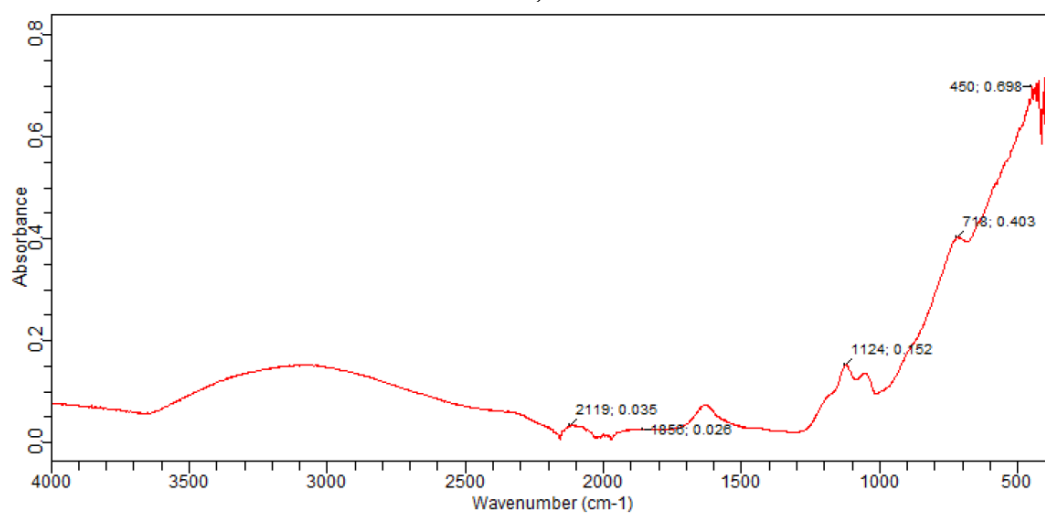
Рис. Е.5 Лінеаризовані криві адсорбції оранжево-жовтого S композитом АВ- $\text{TiO}_2(\text{ос})$  за моделлю псевдо-першого (а) та псевдо-другого порядку (б)

## Додаток Є

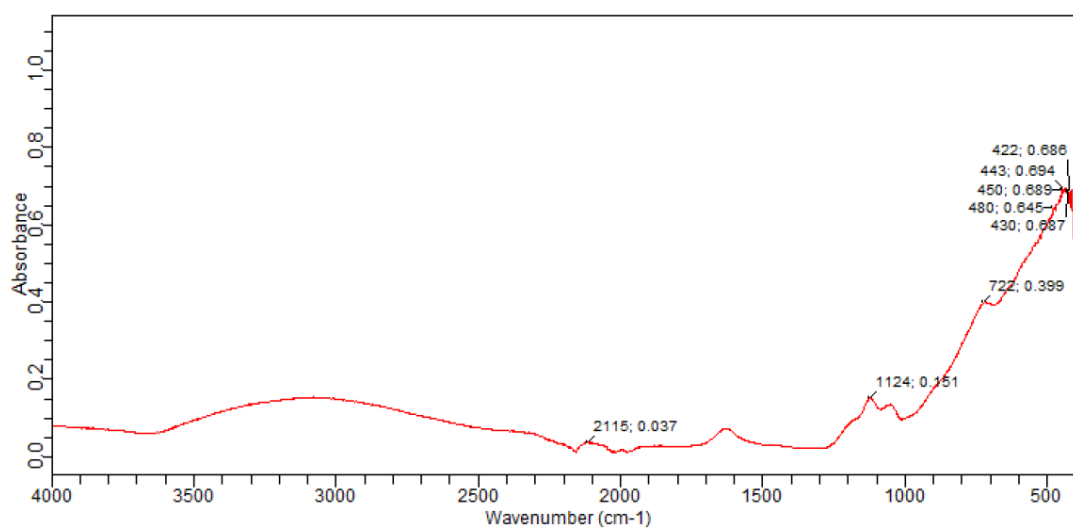
### Інфрачервоні спектри поверхні титан (IV) оксиду



а)



б)



в)

Рис. Є.1 ІЧ-спектри вихідного  $\text{TiO}_2$  (а);  $\text{TiO}_2$  після адсорбції глюкози (б);  $\text{TiO}_2$  після адсорбції індігокарміну (в).

## Додаток Ж

### Комплексний термічний аналіз композитів активоване вугілля –TiO<sub>2</sub>

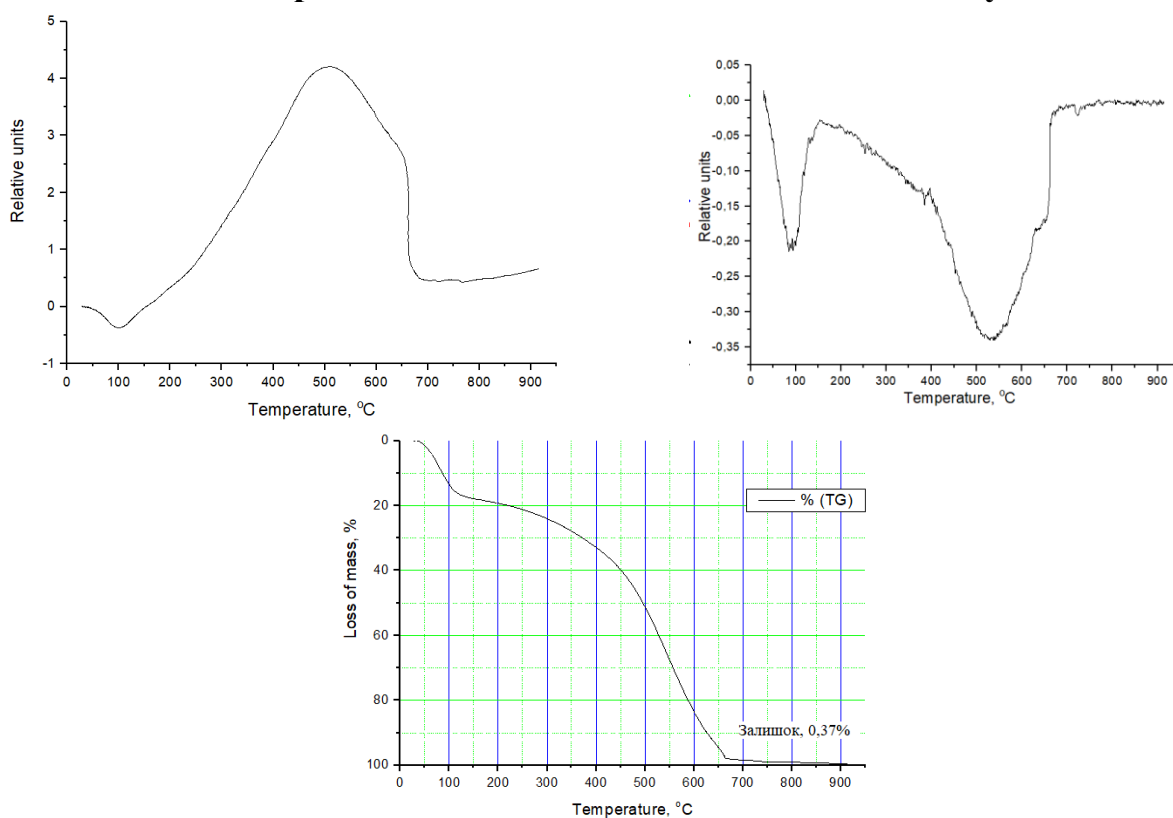


Рис. Ж.1 Комплексний термічний аналіз вихідного активованого вугілля Norit SAE SUPER

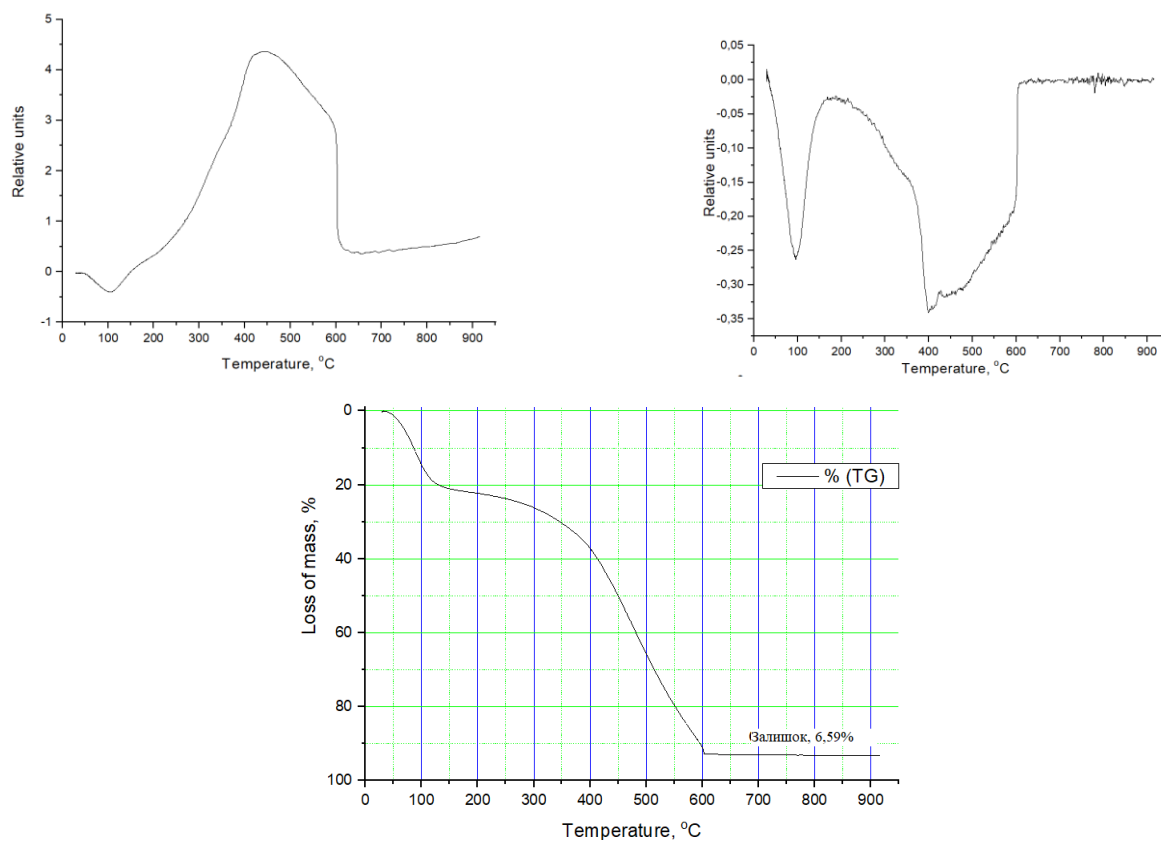


Рис. Ж.2 Комплексний термічний аналіз композиту АВ-ТіО<sub>2</sub>(nH<sub>2</sub>O)

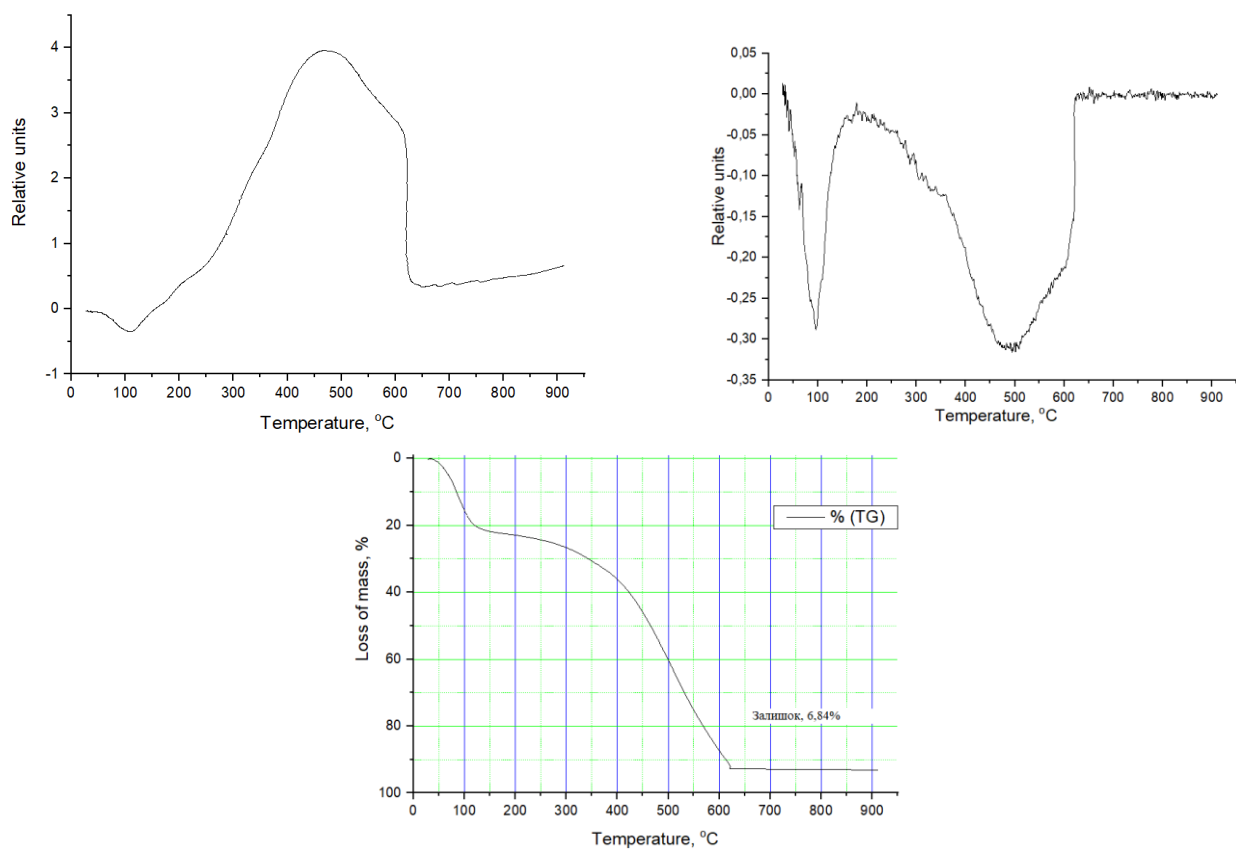
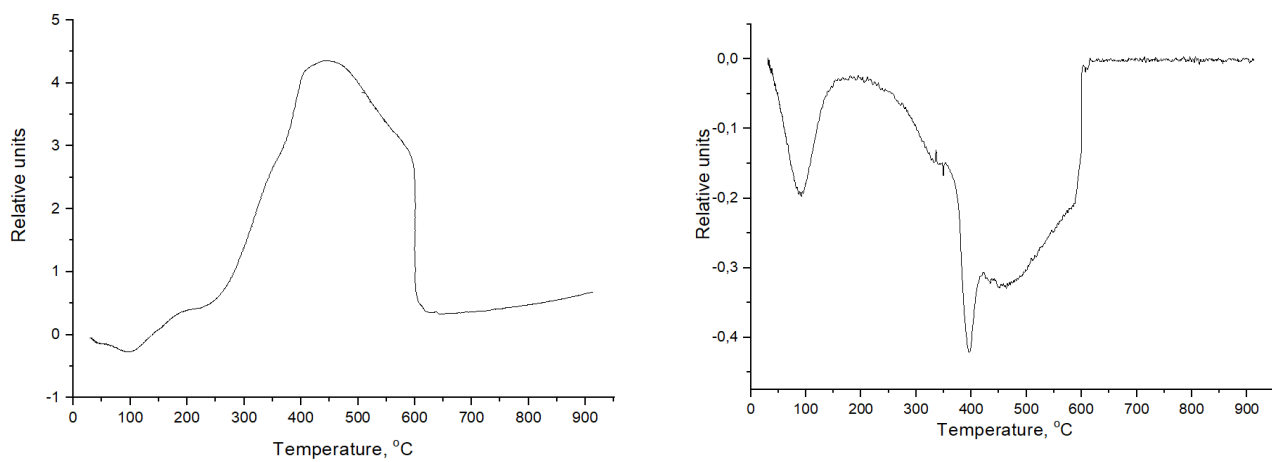


Рис. Ж.3 Комплексний термічний аналіз композиту АВ-ТiO<sub>2</sub>(2F)



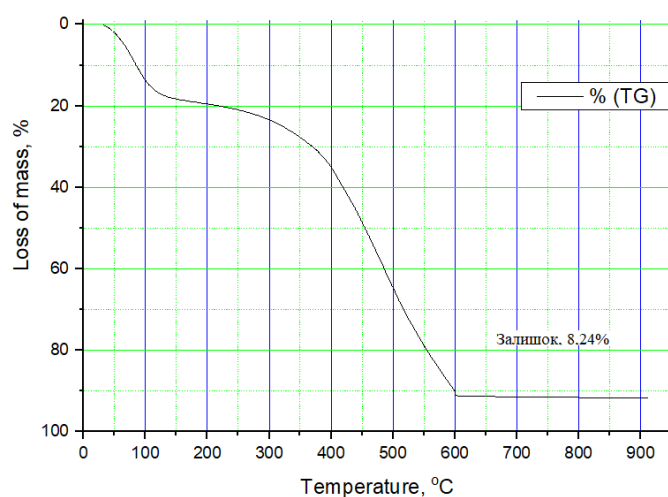


Рис. Ж.4 Комплексний термічний аналіз композиту АВ- $\text{TiO}_2(7\text{F})$

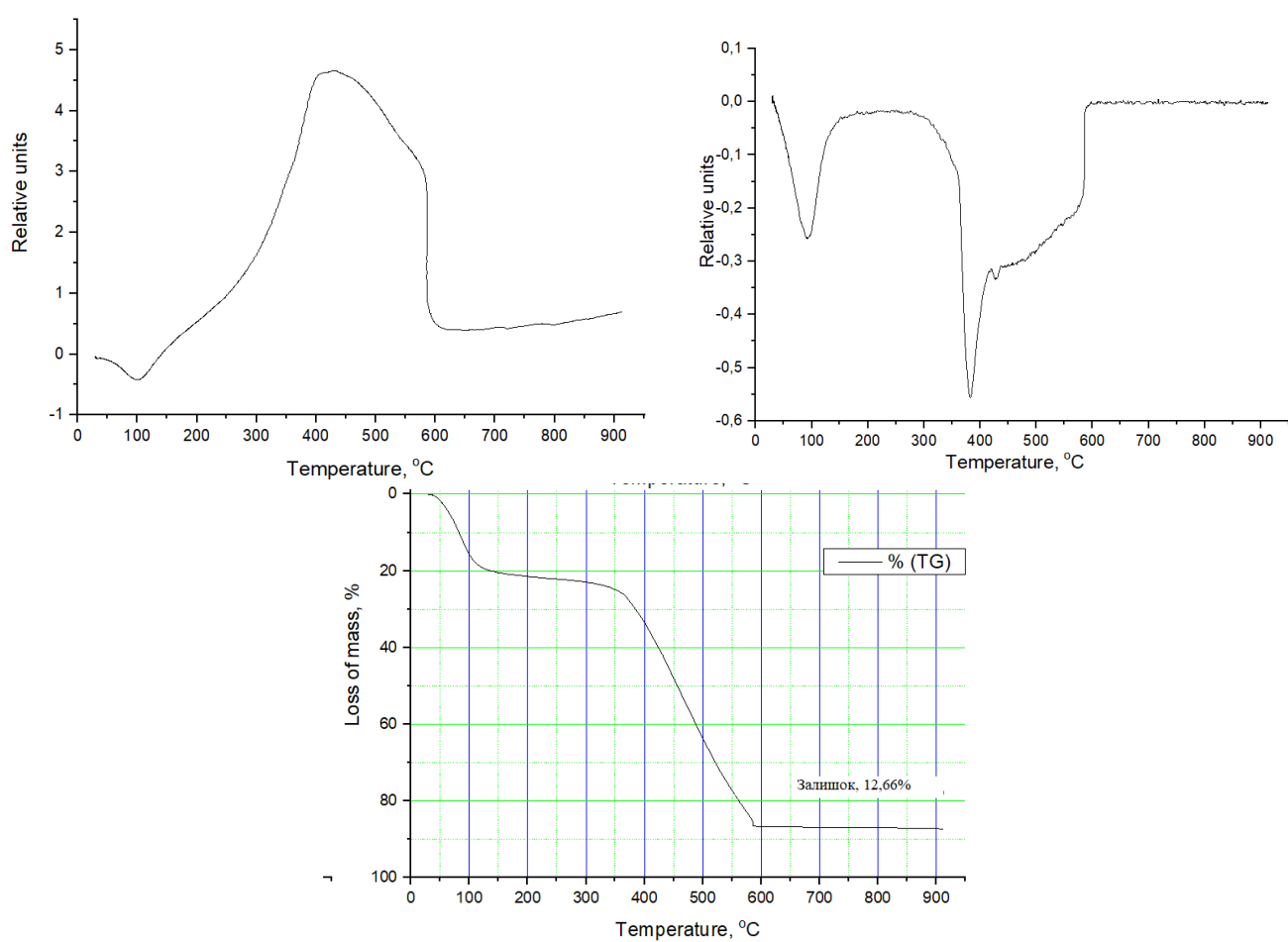


Рис. Ж.5 Комплексний термічний аналіз композиту АВ- $\text{TiO}_2(15\text{F})$



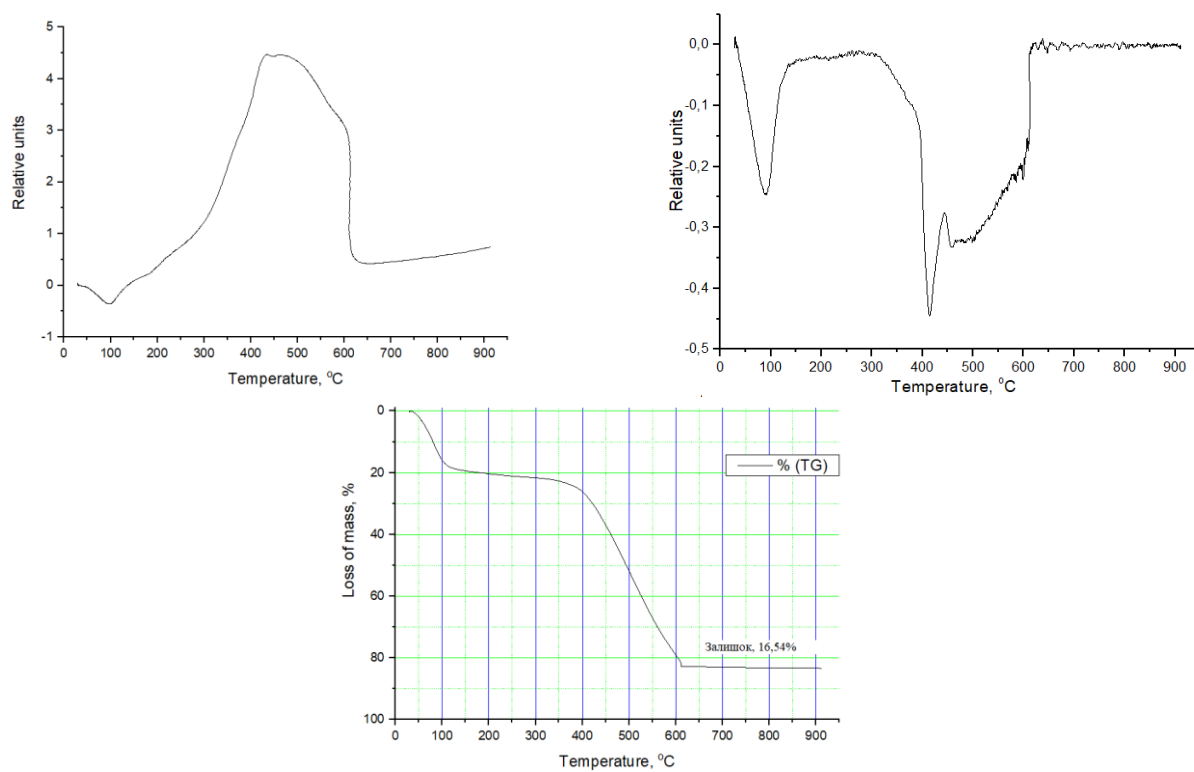


Рис. Ж.6 Комплексний термічний аналіз композиту АВ-ТіО<sub>2</sub>(ос)

### Додаток 3

#### Акти впровадження та дослідного випробування

"ЗАТВЕРДЖУЮ"

Декан хіміко-технологічного факультету  
Національного технічного університету України  
"Київський політехнічний інститут  
імені Ігоря Сікорського"  
Астрелін І.М.  
« » 20\_\_ р.

"ЗАТВЕРДЖУЮ"

Директор  
ПрАТ "Науков-ехнологічний центр  
"Укрводбезпека"  
Баранова Г.І.  
« » 20\_\_ р.

#### АКТ ДОСЛІДНОГО ВИПРОБУВАННЯ

зразка сорбенту-фотокаталізатора композиту «активоване вугілля – титану (IV)  
оксид» для очищення фармацевтичних стічних вод

Ми, що нижче підписалися, PhD-студентка кафедри технології неорганічних речовин, водоочищення та загальної хімічної технології (ТНР, В та ЗХТ), Кух А.А., к.х.н., доцент кафедри ТНР, В та ЗХТ Іваненко І.М. та ст. викладач кафедри ТНР, В та ЗХТ, Нижник Т.Ю. від Національного технічного університету України "Київського політехнічного інституту імені Ігоря Сікорського" (КПІ ім. Ігоря Сікорського) та к.х.н. завідувача лабораторією Федорова Л.М., головний інженер Майстренко О.В. від Науково-технологічного центру «Укрводбезпека» склали цей акт в тому, що було проведено дослідне випробування зразка сорбенту-фотокаталізатору, а саме композиту «активоване вугілля – титану (IV) оксид» (0,5 кг) для очищення фармацевтичних стоків з вихідним показником ХСК на рівні 3160 мг/дм<sup>3</sup>.

Видалення органічних поліютантів реалізовувалось в проточній пілотній установці, в якій технологічна вода змішувалась зі зразком сорбенту-фотокаталізатору в реакторі з мішалкою, який освітлювався УФ-лампю. Тривалість контакту очищуваної води з сорбентом-фотокаталізатором складала 20 хвилин. Після видалення сорбенту-фотокаталізатору по закінченню процесу очищення досягнуто кінцеву ХСК, що представлено в табл. 1.

Табл. 1. Характеристики технологічної води

ХСК <sub>початкове</sub> , мг/дм <sup>3</sup>	ХСК <sub>кінцеве</sub> , мг/дм <sup>3</sup>	ХСК <sub>норматив</sub> , мг/дм <sup>3</sup>
3160	270	500

За даною схемою оброблено 5 м<sup>3</sup> забрудненої води. Як показали результати випробування дослідного зразка сорбенту-фотокаталізатору – «активоване вугілля – титану (IV) оксид», характеристики очищеної води за ХСК доведені до показників, що відповідають вимогам до води, яка може скидатись у міську каналізацію.

Висновок: вважати, що дослідний зразок сорбенту-фотокаталізатору – «активоване вугілля – титану (IV) оксид» випробувано в умовах максимально наближених до промислового застосування і може бути рекомендований до розширеного випробування та впровадження в технологічних схемах очищення стічних вод фармацевтичного походження.

Від ПрАТ "НТЦ "Укрводбезпека"

А.А. Кух  
Л.М. Іваненко  
Т.Ю. Нижник

Від КПІ ім. Ігоря Сікорського

А.А. Кух  
І.М. Іваненко  
Т.Ю. Нижник

«ЗАТВЕРДЖУЮ»

Декан

хіміко-технологічного факультету  
НТУУ «КПІ ім. Ігоря Сікорського»Астрелін І.М.  
20 16 р.

«ЗАТВЕРДЖУЮ»

Голова правління  
ПАТ «Лубнифарм»

Кравченко І.В.

20 16 р.



## АКТ

## ДОСЛІДНОГО ВИПРОБУВАННЯ

зразка сорбенту-фотокаталізатору – композиту «активоване вугілля – титану (IV) оксид» для очищення фармацевтичних стоків

Мя, що нижче підписалися, к.х.н., доцент кафедри технології неорганічних речовин та загальної хімічної технології (ТНР та ЗХТ) Іваненко І.М., к.х.н., доцент кафедри ТНР та ЗХТ Донцова Т.А., аспірант кафедри ТНР та ЗХТ, Кух А.А. від Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут КПІ імені Ігоря Сікорського» (НТУУ «КПІ ім. Ігоря Сікорського») та інженер з охорони навколишнього середовища Назаренко М.М. від ПАТ «Лубнифарм» склали цей акт в тому, що було проведено дослідне випробування зразка сорбенту-фотокаталізатору – композиту «активоване вугілля – титану (IV) оксид» (0,5 кг) для очищення фармацевтичних стоків, які характеризувались ХСК на рівні 3160 мг/дм<sup>3</sup>.

Видалення органічних поллютантів реалізовувалось в проточній пілотній установці, в якій технологічна вода змішувалась зі зразком сорбенту-фотокаталізатору в реакторі з мішалкою, освітлюваний УФ-лампою. Тривалість контакту очищуваної води з сорбентом-фотокаталізатором складала 20 хв. Після видалення сорбенту-фотокаталізатору по закінченню процесу очищення досягнуто кінцеву ХСК, що представлено в табл. 1.

Таблиця 1 – Характеристики технологічної води

ХСК <sub>0</sub> , мг/дм <sup>3</sup>	ХСК <sub>к</sub> , мг/дм <sup>3</sup>	ХСК норматив, мг/дм <sup>3</sup>
3160	270	500

За даною схемою оброблено 0,5 м<sup>3</sup> забрудненої води. Як показали результати випробування дослідного зразка сорбенту-фотокаталізатору – «активоване вугілля – титану (IV) оксид» характеристики очищеної води за ХСК доведені до показників, що відповідають вимогам до води, яка може скидатись у міську каналізацію.

Висновок: вважати, що дослідний зразок сорбенту-фотокаталізатору – «активоване вугілля – титану (IV) оксид» випробувано в умовах максимально наближених до виробництва і може бути рекомендовано до розширеного випробування та впровадження для очищення забруднених водних систем від органічних поллютантів фармацевтичного походження.

Від ПАТ «Лубнифарм»

Назаренко М.М.

Від НТУУ «КПІ»

І.М. Іваненко

Т.А. Донцова

А.А. Кух



«ЗАТВЕРДЖУЮ»

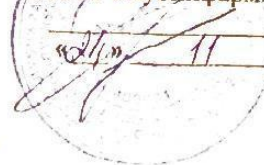
Декан

хіміко-технологічного факультету  
Національного технічного університету  
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

Астрелін І.М.

20 16 р.

«ЗАТВЕРДЖУЮ»

Голова правління  
ПАТ «Лубнифарм»

Кравченко І.В.

20 16 р.

## АКТ

## ДОСЛІДНОГО ВИПРОБУВАННЯ

зразка фотокаталізатору модифікованого титану (IV) оксиду для  
очищення фармацевтичних стоків

Ми, що нижче підписалися, к.х.н., доцент кафедри технології неорганічних речовин та загальної хімічної технології (ТНР та ЗХТ) Іваненко І.М., к.х.н., доцент кафедри ТНР та ЗХТ Донцова Т.А., аспірант кафедри ТНР та ЗХТ, Кух А.А. від Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут КПІ імені Ігоря Сікорського» (НТУУ «КПІ ім. Ігоря Сікорського») та інженер з охорони навколишнього середовища Назаренко М.М. від ПАТ «Лубнифарм» склали цей акт в тому, що було проведено дослідне випробування зразка фотокаталізатору – модифікованого титану (IV) оксиду (0,1 кг) для очищення фармацевтичних стоків від кольоровості, яка обумовлена вмістом барвників.

Видалення барвників проводили в проточній пілотній установці, в якій технологічна вода змішувалась зі зразком фотокаталізатору в реакторі з мішалкою, освітлюваний УФ-лампю. Тривалість контакту очищуваної води з фотокаталізатором складала 10 хв. Після видалення фотокаталізатору з розчину досягнуто кінцеву кольоровість, що представлено в табл. 1.

Таблиця 1 – Кольоровість технологічної води

Початкова кольоровість, °	Кінцева кольоровість, °	Норматив по кольоровості, °
45	4	20

Таким чином було оброблено 1 м<sup>3</sup> забрудненої води. Як показали результати випробування дослідного зразка фотокаталізатору – модифікованого титану (IV) оксиду характеристики очищеної води за кольоровістю доведені до показників, що відповідають вимогам до води, яка може скидатись у міську каналізацію.

Висновок: вважати, що дослідний зразок фотокаталізатору модифікований титану (IV) оксид випробувано в умовах наближених до виробництва і може бути рекомендовано до впровадження для очищення забруднених водних систем від барвників фармацевтичного походження.

Від ПАТ «Лубнифарм»

Назаренко М.М.

Від НТУУ «КПІ»

І.М. Іваненко

Т.А. Донцова


А.А. Кух

«ЗАТВЕРДЖУЮ»

Голова Методичної комісії ХТФ

Доцент, канд. тех. наук

О.В. Сангіцова

 «14» 06 2018 р.

«ПОГОДЖЕНО»

Декан ХТФ

Професор, д.т.н.

І.М. Астрелін

 «14» 06 2018 р.

## АКТ

впровадження у навчальний процес лабораторної роботи

**«АДСОРБЦІЯ БАРВНИКІВ З ВОДНИХ  
РОЗЧИНІВ НА ПОВЕРХНІ КОМПОЗИТІВ»**

Результати держбюджетної НДР №2003п Композиційні наноструктуровані матеріали з регульованими фізико-хімічними властивостями» впроваджено в навчальний процес на кафедрі технології неорганічних речовин, водоочищення та загальної хімічної технології для студентів ОНП та ОПІ магістр спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія», спеціалізації «Хімічні технології неорганічних речовин та водоочищення», а саме, в рамках дисципліни «Адсорбція, адсорбенти та каталізатори на їх основі».

Голова методичної комісії  
кафедри ТНР, В та ЗХТ,  
в.о. зав. кафедри,  
доцент, к.т.н.



Н.М. Толстопалова

член методичної комісії  
кафедри ТНР, В та ЗХТ,  
відповідальний за методичну роботу,  
доцент, к.х.н.



І.М. Іваненко

член методичної комісії  
кафедри ТНР, В та ЗХТ,  
секретар кафедри,  
відповідальний за наукову роботу




Т.І. Обушенко

«ЗАТВЕРДЖУЮ»

Голова Методичної комісії ХТФ

Доцент, канд. тех. наук

О.В. Сангінова

 «14» 06 2018 р.

«ПОГОДЖЕНО»

Декан ХТФ

Професор, д.т.н.

І.М. Астрелін

  
«14» 06 2018 р.

## АКТ

впровадження у навчальний процес лабораторної роботи

«АДСОРБЦІЙНІ ТА ФОТОКАТАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ  
ТИТАНУ (IV) ОКСИДУ»

Результати держбюджетної НДР №2003п впроваджено в навчальний процес на кафедрі технології неорганічних речовин, водоочищення та загальної хімічної технології для студентів ОНП та ОПП магістр спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія», спеціалізації «Хімічні технології неорганічних речовин та водоочищення», а саме, при викладанні дисципліни «Адсорбція, адсорбенти та каталізатори на їх основі».

Науковий керівник кафедри ТНР, В і ЗХТ  І.М. Астрелін

член методичної комісії  
кафедри ТНР, В та ЗХТ,  
відповідальний за методичну роботу,  
доцент, к.х.н.

 І.М. Іваненко

член методичної комісії  
кафедри ТНР, В та ЗХТ,  
секретар кафедри,  
відповідальний за наукову роботу

 Т.І. Обушенко